



**Luís Alberto Teixeira  
Dias de Meneses de  
Almeida**

**Atlas Geoquímico dos solos das Bacias  
Hidrográficas dos rios Douro e Mondego**



**Luís Alberto Teixeira  
Dias de Meneses de  
Almeida**

**Atlas Geoquímico dos solos das Bacias  
Hidrográficas dos rios Douro e Mondego**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Geoquímica, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Amélia Paula Marinho Reis, Professora Auxiliar Convidada do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, e do Professor Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

## **o júri**

presidente

Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva

vogais

Doutor António Jorge Gonçalves de Sousa

Doutora Amélia Paula Marinho Reis

## agradecimentos

Foram muitas as pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho, com o seu apoio, partilha, incentivos e amizade. Sendo assim, é justo que não me esqueça de ninguém, porque todos foram importantes.

Antes de tudo, quero agradecer aos meus Pais, a sua compreensão e apoio assim como aos meus Irmãos e Amigos. À memória dos meus Avós. Aos meus amigos (Prof. Doutor Francisco Paulo Sá Campos Gil, Dr.<sup>a</sup> Isabel Maria Lopes de Melo e Sá Segorbe Luís, Doutorando João Domingues de Almeida e ao Dr. Fernando Gomes da Silva) especiais, que desde o início, me incentivaram no prosseguimento da tese de mestrado, a minha profunda gratidão. Ao Dr. José Manuel Henriques Pinheiro, pelas suas atenções amigas. Aos meus orientadores científicos, os Professores Doutores Amélia Paula Marinho Reis e Eduardo Anselmo Ferreira da Silva, por terem apostado em mim e depositado a sua confiança, prosseguindo no decurso do trabalho, com a sua contínua dedicação, bastante paciência, pronta receptividade e com várias sugestões e incentivos, o que permitiu “chegar a bom porto”, aqui expresso os meus sinceros agradecimentos e consideração.

Um agradecimento especial à simpatia e atenção dos técnicos superiores da CCDDR de Coimbra: Dra. Maria Emília Cancela de Amorim, Eng.<sup>a</sup> Celina Ramos da Silva, Dr. António Martins, Eng.<sup>a</sup> Paula Cristina Garcia e Dr. José António Serrano. Aos Professores. Doutores José Manuel Martins de Azevedo, Pedro Proença e Cunha, Manuela Vinha, Luís Figueiredo Neves e Manuel Maria Godinho, do Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra, o meu agradecimento muito especial, pelas suas atenciosas e úteis indicações. À Eng.<sup>a</sup> Carla Patinha, aos Doutorandos Luís Serrano Pinto, Marcelo Lopes Nunes e aos colegas Estêvão, Denise, Eliana e Paulo, assim como aos técnicos Maria da Graça Nogueira Marques e João Carlos Simões Graça, pela sua sempre pronta receptividade e disponibilidade.

Aos Eng.<sup>os</sup>. Álvaro Saraiva e Avelino Rodrigues, respectivamente, técnico superior da Delegação Regional do Centro do Ministério da Economia e director de serviços, pela sua pronta disponibilidade e amizade.

Aos técnicos do INE (Delegação de Coimbra) pelas suas atenções e receptividade perante as minhas diligências, na pessoa da Dr.<sup>a</sup> Luísa Saraiva. À Estação Vitivinícola da Bairrada, na pessoa da Eng.<sup>a</sup> Anabela Andrade, os meus agradecimentos pelas suas indicações e sugestões. À Direcção Regional de Agricultura de Entre Douro e Minho, na pessoa do Eng.<sup>o</sup> João Oliveira e ao Eng. Eduardo Abade, do Centro de Estudos do Vinho do Douro, o meu especial reconhecimento e gratidão. Ao IGM na pessoa da sua bibliotecária, a Dr.<sup>a</sup> Paula Serrano e igualmente à Eng.<sup>a</sup> Cecília Pacheco, técnica superior do Instituto Nacional de Investigação Agrária e das Pescas, devo um agradecimento muito especial pela sua sempre pronta atenção. Ao Eng.<sup>o</sup> Idílio Reis, à Eng.<sup>a</sup> Ana Bela Cardoso Rodrigues e ao Eng.<sup>o</sup> Matamouros Resende, do IDRHa (Instituto de Desenvolvimento Rural e Hidráulica) os meus agradecimentos. Também quero agradecer as indicações dadas pela Prof.<sup>a</sup> Doutora Manuela Reis Abreu (Instituto Superior de Agronomia) que me foram importantes. Ao Eng.<sup>o</sup> José Paulo da Silva Dias, da Direcção Regional de Agricultura da Beira Litoral e à Eng.<sup>a</sup> Vanda Pedroso do Centro de Estudos Vitivinícola de Nelas, agradeço as suas indicações.

## palavras-chave

bacia hidrográfica do rio Douro, bacia hidrográfica do rio Mondego, métodos de análise de dados, geostatística, nutrientes da vinha, caracterização geoquímica dos solos, modelação espacial, avaliação da aptidão natural do solo para o cultivo da vinha.

## resumo

Este trabalho tem como objectivos a caracterização geoquímica e a avaliação da aptidão natural dos solos das bacias hidrográficas dos rios Douro e Mondego, para o cultivo da vinha. Estes dois rios, têm uma importância socio-económica para Portugal, por integrarem duas das mais famosas regiões vitivinícolas que são respectivamente a região demarcada dos Vinhos do Porto e do Douro e a região demarcada do Dão.

Estas duas bacias hidrográficas foram escolhidas, em face de duas razões: Pelo facto dos vinhos representarem uma importante área de exportação e tendo em conta a grande diversidade de unidades geológicas, de climas, de fauna e flora, evidenciadas nas duas bacias hidrográficas (Douro e Mondego).

Este trabalho constitui um estudo de amostragem para baixa densidade de amostragem, tendo sido os resultados apresentados para um total de 221 amostras colhidas a norte do rio Tejo, sendo 109 amostras pertencentes à bacia hidrográfica do rio Douro e 21 pertencentes à bacia hidrográfica do rio Mondego. Cada amostra foi analisada para um conjunto de 32 elementos:

Al, As, Ag, Au, Ba, B, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, La, W, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sr, Th, Ti, Tl, U, V e Zn. Cada amostra de solo foi digerida em água régia a quente (95°C) e posteriormente analisada por ICP-ES Optima, num laboratório comercial (ACME Analytical Laboratory ISSO-9002 Accredited.Co, Canadá). Para proceder à avaliação da aptidão natural dos solos para o cultivo das vinhas (outro aspecto importante no trabalho), foram escolhidos os elementos químicos com interesse (Cu, Zn, Co, Mn, As, V, Ca, P, Cr, Mg e K), ou sejam, os nutrientes que podem ser potencialmente tóxicos para a planta.

Para atingir os objectivos propostos utilizaram-se:

- 1) Análise de Componentes Principais (ACP) e a Análise de Correspondências Múltiplas (ACM) para se estabelecerem as relações entre as variáveis.
- 2) A variografia para definir os modelos de distribuição espacial das variáveis
- 3) A krigagem para a estimação e elaboração dos mapas de factores.

## keywords

Douro catchment -basin, Mondego catchment -basin ,methods of data analysis, geostatistic, grape nutrients, geochemical carактерization of soils, spacial modelling, assesment of the natural aptness of soils for grape plantation.

## abstract

This study concerns the geochemical characterization of the soils within the Douro catchment-basin and the Mondego catchment-basin. These two rivers, have an essential socio-economic importance for Portugal and a ancient heritage, since it holds two of the most famous wine production regions, namely the Port and Douro Wine Region and Dão Wine Region.

Since wines are one of the major exportation products of Portugal and considering the diversity of the geological units, the climates, the fauna and the flora, along these two catchment-basins (Douro and Mondego) these areas seemed suitable for developing this study.

This is a low density sampling survey and the results presented here are results concerning a high number of results (From the 221 samples collected at north of Tagus river, 109 are from the Douro catchment-basin and 21 from the Mondego catchment-basin), and each soil sample was analysed for 32 elements: Al, As, Ag, Au, Ba, B, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, La, W, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sr, Th, Ti, Tl, U, V e Zn, and submitted with regia water at 95 Celsius, and after this analysed in ICP-ES Optima, on a commercial laboratory (ACME Analytical Laboratory ISO-9002 Accredited, Co, Canada).

For these study the assessment of the natural aptness of the soils for grapes plantation, were selected the chemical elements with relevance for the vineyards ( Cu, Zn, Co, Mn, As, V, Ca, P, Cr, Mg e K ) , that is elements acting as nutrients or potentially toxic to the plant, because we are interested in study the natural aptness of the soils for grapes plantation.

The methodology used to achieve these purposes consist upon:

- 1) Principal Components Analysis and Multiple Correspondences Analysis to identify relations between variables.
- 2) Variography to define the spacial distributing models of variables.
- 3) Kriging to estimate and therefore to make scores maps.

<b>ÍNDICE</b>	<b>pág.</b>
<b>INTRODUÇÃO GERAL</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 1 ENQUADRAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS BACIAS HIDROGRÁFICAS</b>	
1.1 Bacia hidrográfica do rio Mondego	3
1.2 Bacia hidrográfica do rio Douro	12
1.3 Caracterização das regiões vitivinícolas	21
1.3.1 A região demarcada do vinho do Dão	21
1.3.2 A região demarcada dos vinhos do Douro e do Porto	22
1.4 Algumas mineralizações e áreas com considerável potencial mineiro	26
1.5 Os elementos químicos no ambiente	29
<b>Capítulo 2 METODOLOGIAS</b>	
2.1 Amostragem de solos	43
2.2 Preparação física das amostras do solo	45
2.3 Métodos de análise química	46
2.4 Métodos de análise de dados, modelação espacial e geostatística	46
2.4.1 Análise em Componentes Principais	46
2.4.2 Análise de Correspondências Múltiplas	47
2.4.3. Variável Indicatriz	47
2.4.4 Variografia	48
2.4.5 Krigagem normal	48
2.4.6 Krigagem da indicatriz	49
<b>Capítulo 3 ANÁLISE DE DADOS</b>	
3.1 Estatística descritiva univariada	51
3.1.1 Solos a norte do rio Tejo	51

3.1.2	Bacia hidrográfica do rio Douro	57
3.1.3	Bacia hidrográfica do rio Mondego	57
3.1.4	Distribuição de teores nas diferentes litologias	59
3.2	Estatística descritiva bivariada	64
3.2.1	Solos a norte do rio Tejo	64
3.2.2	Bacia hidrográfica do rio Douro	70
3.2.3	Bacia hidrográfica do rio Mondego	70
3.3	Estatística descritiva multivariada	73
3.3.1	Análise em Componentes Principais	73
3.3.1.1	Solos a norte do rio Tejo	73
3.3.1.2	Solos da bacia hidrográfica do rio Douro	74
3.3.2	Análise de Correspondências Múltiplas	78
3.3.2.1	Análise estrutural da matriz de dados geoquímicos dos solos da bacia hidrográfica do rio Douro	78

## **Capítulo 4 CARTOGRAFIA**

4.1	Cartografia Geoquímica	83
4.1.1	Modelação espacial para a cartografia geoquímica	83
4.1.2	Estimação das concentrações por krigagem normal	85
4.2	Cartografia de Factores da ACM na bacia hidrográfica do rio Douro	99
4.2.1	Modelação espacial para a cartografia de factores	99
4.2.2	Estimação das coordenadas de amostras nos eixos de inércia por krigagem normal	102



<b>CONCLUSÕES</b>	109
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	115

<b>LEGENDA DAS FIGURAS</b>	<b>pág.</b>
Figura 1.1      Enquadramento geográfico da bacia hidrográfica do rio Mondego. (adaptada de DRAOT-CENTRO, 2001b)	4
Figura 1.2      Carta geológica da bacia hidrográfica do rio Mondego. (adaptada de DRAOT-CENTRO, 2001b)	5
Figura 1.3      Mapa da distribuição dos valores da precipitação na bacia hidrográfica do rio Mondego. (adaptada de DRAOT-CENTRO, 2001b)	7
Figura 1.4      Mapa da distribuição dos valores da temperatura na bacia hidrográfica do rio Mondego. (adaptada de DRAOT-CENTRO, 2001b)	8
Figura 1.5      Mapa da distribuição dos valores da humidade na bacia hidrográfica do rio Mondego. (adaptada de DRAOT-CENTRO, 2001b)	9
Figura 1.6      Mapa de ocupação dos solos na bacia hidrográfica do rio Mondego. (adaptada de DRAOT-CENTRO, 2001b)	11
Figura 1.7      Enquadramento geográfico da bacia hidrográfica do rio Douro. (adaptada de DRAOT-NORTE, 2001)	13
Figura 1.8      Carta geológica da bacia hidrográfica do rio Douro. (adaptada de DRAOT-NORTE, 2001)	14
Figura 1.9      Mapa da distribuição dos valores da precipitação na bacia hidrográfica do rio Douro. (adaptada de DRAOT-NORTE, 2001b)	17
Figura 1.10      Mapa da distribuição dos valores da temperatura na bacia hidrográfica do rio Douro. (adaptada de DRAOT-NORTE, 2001b)	18
Figura 1.11      Mapa de ocupação dos solos na bacia hidrográfica do rio Douro. (adaptada de DRAOT-NORTE, 2001b)	19
Figura 1.12      Terraceamento nas margens do rio Douro.	25
Figura 1.13      Principais minas e depósitos minerais em Portugal Continental. (LOURENÇO <i>et al</i> , 1992)	27

Figura 1.14	Áreas potenciais de ocorrência de minerais metálicos. (LOURENÇO <i>et al</i> , 1992)	28
Figura 2.1	Esquemas representativos dos pontos de amostragem num local de colheita de amostras de solo: A= esquema seguido na colheita de uma amostra compósita; B = esquema seguido na colheita de uma amostra em duplicado.	43
Figura 2.2	Carta de amostragem de solos colhidos a norte do rio Tejo, com delimitação das bacias hidrográficas dos rios Douro e Mondego.	44
Figura 2.3	Fluxograma das fases de preparação física das amostras de solo (para os horizontes A <sub>0</sub> e A <sub>1</sub> respectivamente).	45
Figura 3.1	Diagrama de extremos e quartis para os elementos Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mn, Fe e As, para solos colhidos a norte do rio Tejo. Todos os elementos estão expressos em ppm com excepção do Fe que está expresso em%.	53
Figura 3.2	Diagrama de extremos e quartis para os elementos Th, Sr, V, Ca, P, La, Cr e Mg, para solos colhidos a norte do rio Tejo. Os elementos maiores (Ca, P e Mg) estão expressos em % e todos os restantes em ppm.	54
Figura 3.3	Diagrama de extremos e quartis para os elementos Ba, Ti, B, Al, K, W e Hg, para solos colhidos a norte do rio Tejo. Os elementos Al, Ti e K estão expressos em %, os elementos Ba, B e W em ppm e o Hg em ppb.	55
Figura 3.4	Histograma dos elementos Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mn, Fe, As, Th, Sr, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba e B para solos colhidos a norte do rio Tejo.	56
Figura 3.5	Histograma dos elementos Ti, Al, K, W e Hg para solos colhidos a norte do rio Tejo.	57
Figura 3.6	Diagramas de dispersão para pares de elementos Cu-Co, Cu-Mn, Cu-Fe, Cu-V, Zn-Co, Zn-Fe, Zn-La e Zn-Ba. Os valores de Cu, Co, Mn, Zn, La e Ba são expressos em ppm e os valores do Fe, são expressos em %.	66
Figura 3.7	Diagramas de dispersão para pares de elementos Ni-Co, Ni-Cr, Ni-Mg, Ni-Ba, Mn-Ba, Fe-V, Fe-Cr, Fe-Ba. Os valores de Co, Mn, Ni, Cr, V e Ba são expressos em ppm e os valores de Fe e Mg são expressos em %.	67
Figura 3.8	Diagramas de dispersão para pares de elementos Co-Mn, Co-Fe, Co-Cr, Co-Mg, Th-La, Th-Al, Ca-B e Ca-Sr. Os valores de Co, Mn, Cr, Th, La, Sr e B são expressos em ppm e os valores de Fe, Al, Ca e Mg são expressos em %.	68

Figura 3.9	Diagramas de dispersão para os pares de elementos V-Cr, V-Mg, V-Ba, V-Al, Ti-Al, Ti-K, Al-K e Cr-Mg. Os valores de Cr, V e Ba são expressos em ppm e os valores de Al, Ti, K e Mg são expressos em %.	69
Figura 3.10	Projecção das variáveis nos primeiros cinco planos factoriais da ACP para os solos a norte do rio Tejo.	75
Figura 3.11	Projecção das variáveis nos primeiros cinco planos factoriais da ACP para os solos da bacia hidrográfica do rio Douro.	77
Figura 3.12	Projecção das categorias nos três primeiros planos factoriais da ACM para os solos da bacia hidrográfica do rio Douro.	81
Figura 4.1	Variogramas experimentais calculados para as variáveis Al, Pb, Ni, Zn e Ba. A linha a azul corresponde ao modelo teórico de variabilidade ajustado aos variogramas experimentais.	86
Figura 4.2	Variogramas experimentais calculados para as variáveis Cu, K, V, As, P, Cr. A linha a azul corresponde ao modelo teórico de variabilidade ajustado aos variogramas experimentais.	87
Figura 4.3	Variogramas experimentais calculados para as variáveis Th, Ti, Hg, La e Ca. A linha a azul corresponde ao modelo teórico de variabilidade ajustado aos variogramas experimentais.	88
Figura 4.4	Variogramas experimentais calculados para as variáveis Sr, Fe, W, Mn e Mg. A linha a azul corresponde ao modelo teórico de variabilidade ajustado aos variogramas experimentais.	89
Figura 4.5	Variogramas experimentais calculados para a variável Co. A linha a azul corresponde ao modelo teórico de variabilidade ajustado aos variogramas experimentais.	90
Figura 4.6	Carta geoquímica do alumínio, arsénio e bário para as bacias hidrográficas (BH) dos rios Douro e Mondego.	91
Figura 4.7	Carta geoquímica do cálcio, chumbo e cobalto para as bacias hidrográficas (BH) dos rios Douro e Mondego.	92
Figura 4.8	Carta geoquímica do cobre, crómio e estrôncio para as bacias hidrográficas (BH) dos rios Douro e Mondego.	93
Figura 4.9	Carta geoquímica do ferro, fósforo e lantânio para as bacias hidrográficas (BH) dos rios Douro e Mondego.	94
Figura 4.10	Carta geoquímica do magnésio, manganês e mercúrio para as bacias hidrográficas (BH) dos rios Douro e Mondego.	95

Figura 4.11	Carta geoquímica do níquel, potássio e titânio para as bacias hidrográficas (BH) dos rios Douro e Mondego.	96
Figura 4.12	Carta geoquímica do tório, tungsténio e vanádio para as bacias hidrográficas (BH) dos rios Douro e Mondego.	97
Figura 4.13	Carta geoquímica do zinco para as bacias hidrográficas (BH) dos rios Douro e Mondego.	98
Figura 4.14	Variogramas experimentais calculados para os quatro primeiros eixos da ACM. A linha a azul corresponde ao modelo teórico de variabilidade ajustado aos variogramas experimentais.	101
Figura 4.15	Cartografia do primeiro eixo de inércia da ACM, com sobreposição das unidades granitoídes que ocorrem na BH do rio Douro.	102
Figura 4.16	Cartografia do segundo eixo de inércia da ACM e carta de hipsometria para a BH do rio Douro.	104
Figura 4.17	Cartografia do terceiro eixo de inércia da ACM e carta geológica da BH do rio Douro.	105
Figura 4.18	Cartografia do quarto eixo de inércia da ACM, com sobreposição da localização aproximada do complexo ofiolítico do NE transmontano (Bragança e Morais).	106

Quadro 1.1	Castas a figurarem obrigatoriamente nos encepamentos das vinhas da Região do Dão (Portaria nº 195 de 1985).	22
Quadro 1.2	Castas Brancas e Tintas recomendadas para a Região do Douro e Porto (Portaria nº 195 de 1985).	24
Quadro 3.1	Parâmetros estatísticos das 32 variáveis determinadas nos solos colhidos a norte do rio Tejo.	52
Quadro 3.2	Parâmetros estatísticos das 23 variáveis nos solos colhidos na bacia hidrográfica do rio Douro.	58
Quadro 3.3	Parâmetros estatísticos das 23 variáveis nos solos colhidos na bacia hidrográfica do rio Mondego.	59
Quadro 3.4	Parâmetros estatísticos nas amostras pertencentes a unidades granitoídes. A parte cinzenta do quadro refere-se aos dados da bacia do rio Douro.	60
Quadro 3.5	Parâmetros estatísticos nas amostras pertencentes a unidades metassedimentares. A parte cinzenta do quadro refere-se aos dados da bacia do rio Douro.	61
Quadro 3.6	Parâmetros estatísticos calculados para os dados de solos colhidos no Complexo ofiolítico da bacia do rio Douro.	62
Quadro 3.7	Parâmetros estatísticos calculados para os dados de solos colhidos nas formações sedimentares da bacia do rio Mondego.	63
Quadro 3.8	Matriz de correlação para os solos colhidos a norte do rio Tejo. Os números assinalados a negrito (vermelho tinto e azul escuro) correspondem a valores de coeficiente de correlação iguais ou superiores a 0.5.	65
Quadro 3.9	Matriz de correlação para os solos colhidos na bacia hidrográfica do rio Douro. Os números assinalados a negrito (vermelho tinto e azul escuro) correspondem a valores de coeficiente de correlação iguais ou superiores a 0.5.	71
Quadro 3.10	Matriz de correlação para os solos colhidos na bacia hidrográfica do rio Mondego. Os números assinalados a negrito (vermelho tinto e azul escuro) correspondem a valores de coeficiente de correlação iguais ou superiores a 0.5.	72

Quadro 3.11	Valor próprio, percentagem de variância explicada e percentagem de variância explicada acumulada, para os sete primeiros eixos da ACP nos solos colhidos a norte do rio Tejo.	74
Quadro 3.12	Valor próprio, percentagem de variância explicada e percentagem de variância acumulada, para os sete primeiros eixos da ACP nos solos da bacia hidrográfica do rio Douro.	76
Quadro 3.13	Valores de referência utilizados na categorização das variáveis geoquímicas (Inácio Ferreira,2004;Swartjes,1999;Kilby,1998; Reimann and Caritat, 1998).	79
Quadro 3.14	Categorização das variáveis geoquímicas.	80
Quadro 3.15	Valor próprio, percentagem de variância explicada e percentagem de variância explicada acumulada, para os 4 primeiros eixos da ACM, nos solos da bacia hidrográfica do rio Douro.	80
Quadro 4.1	Parâmetros característicos do modelo teórico de variabilidade espacial, composto por duas componentes, ajustado aos variogramas experimentais calculados nas direcções 5°, 50°, 95° e 140°.	84
Quadro 4.2	Parâmetros característicos do modelo teórico de variabilidade espacial, composto por três componentes, ajustado aos variogramas experimentais calculados nas direcções 5°, 50°, 95° e 140°.	85
Quadro 4.3	Parâmetros característicos do modelo teórico de variabilidade espacial, composto por três componentes, ajustado aos variogramas experimentais calculados nas direcções 10°, 55°, 100° e 145° para cada variável.	100

## INTRODUÇÃO

O presente trabalho, intitulado «Atlas geoquímico dos solos das bacias hidrográficas dos rios Douro e Mondego» particulariza uma abordagem que tem como meio de amostragem os solos, que actualmente são cada vez mais sujeitos a múltiplos factores que favorecem ou aceleram com variável intensidade, a sua degradação ou mesmo o seu irreversível desaparecimento. Tendo sido os solos, durante milhares de anos e após a sedentarização do homem e a domesticação de animais, fonte essencial para a sua alimentação e subsistência, surgem depois como uma fonte de recepção de poluição atmosférica e hídrica, recebendo e acumulando todos os efluentes que o homem se permite livrar.

Sendo um bem valioso apesar de ser continuamente desvalorizado, é difícil encontrá-lo o mais possível livre de fontes diversas de adulteração (secas, abuso de fertilizantes, poluição a partir de origens diversas, destruição sistemática como efeito do crescente surto de urbanização ou de incêndios). Por isso mesmo este trabalho pretende ser uma abordagem para uma avaliação da aptidão natural dos solos, em particular dirigida para os elementos que fazem parte do que se entende designar por nutrientes das vinhas. A razão para a qual foram escolhidas as duas bacias hidrográficas, foi a de integrarem duas das mais emblemáticas regiões vitivinícolas de Portugal Continental: as regiões demarcadas dos vinhos do Porto e do Douro e a região demarcada do Dão, pertencentes respectivamente, à bacia hidrográfica do rio Douro e à bacia hidrográfica do rio Mondego. Outro aspecto que reforçou a sua escolha, foi a forte importância que a viticultura teve e continua a ter na actividade sócio-económico das regiões do norte e centro de Portugal, como fonte geradora de emprego e receitas para a economia nacional.

Neste trabalho pretendeu-se essencialmente a caracterização geoquímica dos solos das bacias hidrográficas dos rios Douro e Mondego, na sua vertente de aptidão do uso do solo para o cultivo da vinha. Não se trata de um estudo de carácter agronómico, pois os solos estudados não são solos agrícolas mas sim, solos “naturais” formados por processos pedogenéticos variados a partir de um substrato rochoso.

Para a obtenção desse objectivo, a caracterização geoquímica dos solos, utilizaram-se alguns métodos de análise de dados e a geostatística, de acordo com a seguinte metodologia:



i) Utilização de métodos de análise de dados, nomeadamente a ACP e a ACM, na procura de associações significativas de variáveis geoquímicas, isto é, para determinar os grupos de variáveis que apresentam o mesmo comportamento.

ii) Utilização da variografia para a obtenção de modelos de variabilidade espacial de cada uma das variáveis em estudo, isto é, para reconhecer os padrões de distribuição das variáveis no espaço das bacias hidrográficas.

iii) Utilização de estimadores lineares de krigagem como método de interpolação, com a finalidade de criar mapas de distribuição espacial das diferentes variáveis; a *cartografia de teores*, para definir os padrões espaciais de distribuição dos elementos químicos nas duas bacias hidrográficas e a *cartografia de factores*, para avaliar a aptidão natural dos solos para o cultivo da vinha, na bacia hidrográfica do rio Douro.

## Capítulo 1 – ENQUADRAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS BACIAS HIDROGRÁFICAS

### 1.1 Bacia hidrográfica do rio Mondego

A bacia hidrográfica do rio Mondego enquadra-se na região Centro de Portugal, abrangendo os distritos de Viseu, Guarda, Coimbra, além de parte do distrito de Leiria. A área total da bacia é de 6702 km<sup>2</sup> (DRAOT-CENTRO, 2001a). Em termos geomorfológicos, a bacia hidrográfica do Mondego, é limitada a E-SE pelas serras da Estrela (1991 m) e do Açor (1349 m), a W pelas serras do Caramulo (1071 m) e do Buçaco (568 m), e a N pelas serras da Lapa e de Leomil (1009 m). A bacia divide-se em três grandes unidades: Alto Mondego, entre a nascente e o percurso definido nos vales glaciares, Médio Mondego entre o sopé da serra da Estrela e a cidade de Coimbra, e o Baixo Mondego a jusante de Coimbra até à foz.

O rio Mondego nasce na Serra da Estrela a 1525 metros de altitude, percorrendo 258 km até desaguar no Atlântico, localizando-se o seu estuário na cidade da Figueira da Foz. Os principais afluentes do rio Mondego são na margem direita, os rios Dão e Botão e na margem esquerda, os rios Alva, Seia, Ceira, Ega, Pranto e Arunca. Outros rios de menores dimensões, mas também dignos de destaque são os rios Cobral, Corvo, Cavalos, Soure e também a ribeira da Vinha da Rainha. Apresenta-se na figura 1.1 a delimitação da bacia hidrográfica do rio Mondego, com a indicação dos aspectos geográficos acima referidos.

À escala regional a geologia da área em estudo divide-se entre o Soco Hercínico e terrenos da Orla Mesocenozóica ocidental (DRAOT-CENTRO, 2001a). O maciço antigo é formado essencialmente por três grandes famílias litológicas (Figura 1.2), que são respectivamente: o Complexo Xisto-Grauváquico (CXG), ante-Ordovícico, composto essencialmente por alternâncias de filitos, metagrauvaques e quartzitos, os quartzitos de idade Ordovícica e os granitóides Hercínicos pós-tectónicos. Estes granitóides e o CXG, constituem as unidades mais representativas da bacia. A sudeste da Mealhada, afloram alguns xistos grafitosos e filitos intercalados com níveis quartzíticos de idade Silúrica.

A Orla Mesocenozóica encontra-se representada por depósitos sedimentares do Triássico Superior ao Quaternário (Figura 1.2). Os depósitos do Triássico Superior-Hetangiano, são constituídos por níveis sedimentares detríticos compostos por arenitos,

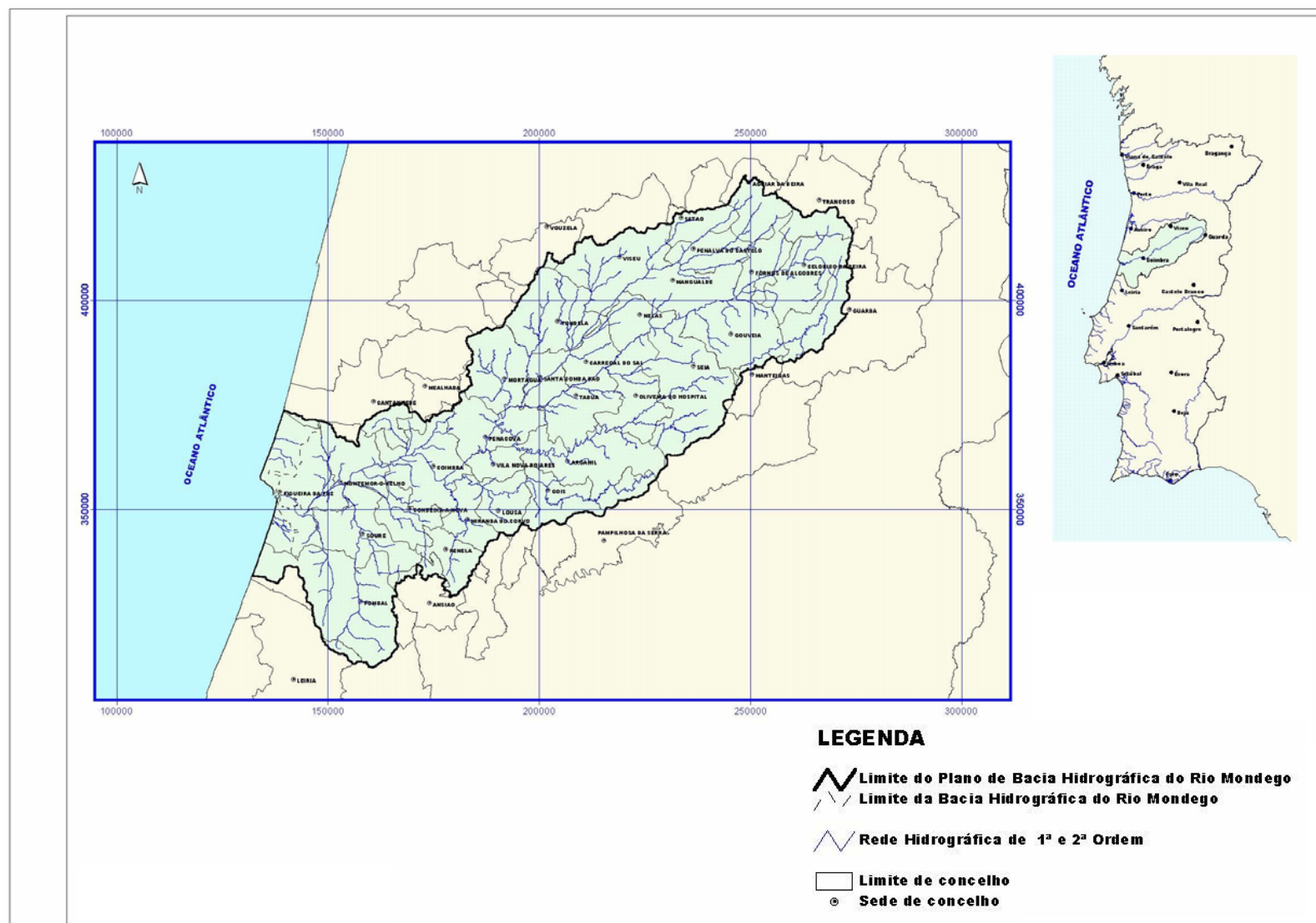


Figura 1.1 – Enquadramento geográfico da bacia hidrográfica do rio Mondego (adaptado de DRAOT-CENTRO, 2001b).

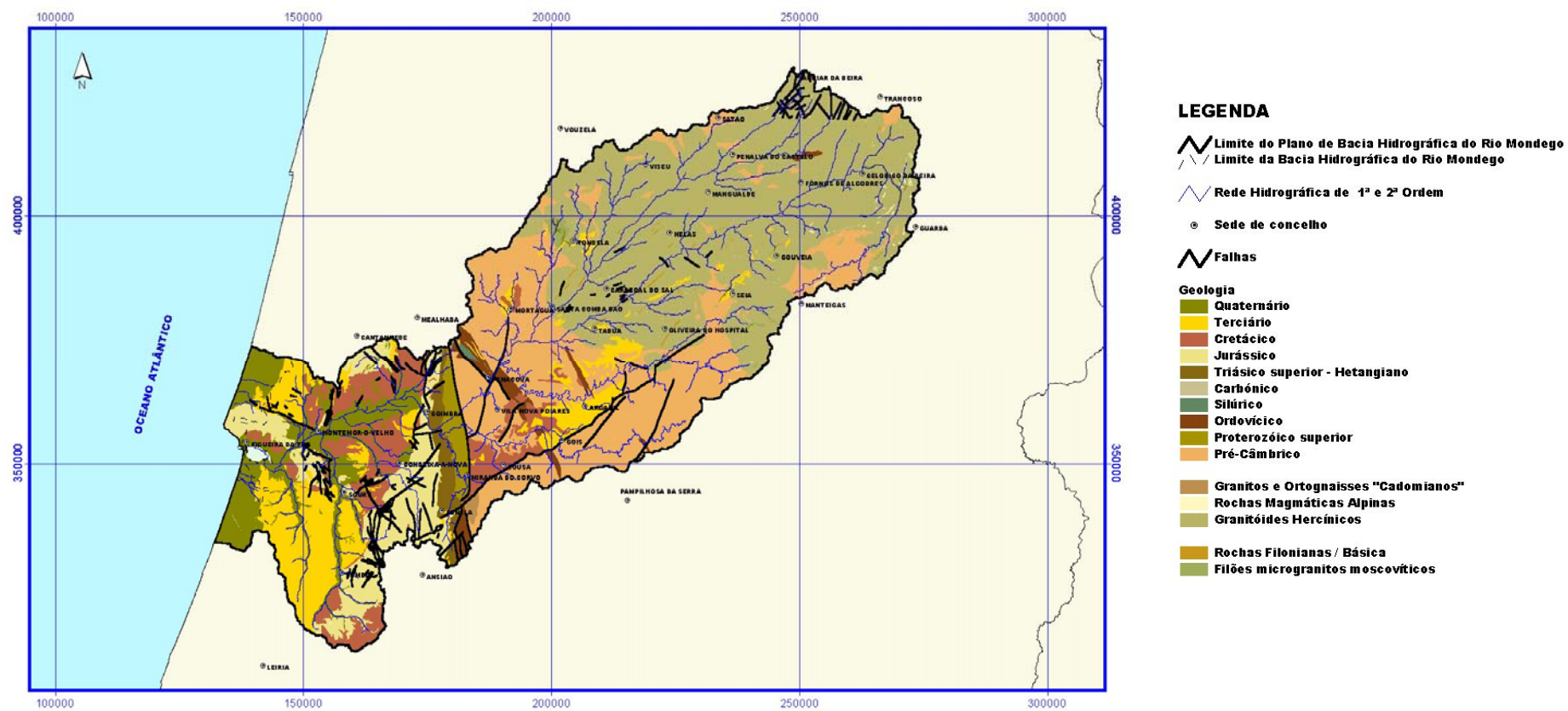


Figura 1.2 – Carta geológica da bacia hidrográfica do rio Mondego (adaptada de DRAOT-CENTRO, 2001b).

pelitos e conglomerados aos quais sucede, no topo, o conjunto argilo-evaporítico do Hetangiano (TEIXEIRA e GONÇALVES, 1980). Os depósitos de idade Jurássica correspondem aos terrenos constituídos essencialmente por sedimentos margo-calcários de ambiente marinho (TEIXEIRA e GONÇALVES, 1980). O Cretácico encontra-se representado, por alguns calcários e arenitos, aflorantes numa extensa faixa entre Coimbra e Cantanhede. Finalmente a ocidente, dominam os depósitos de cobertura do Quaternário.

Quanto ao tipo de solos existentes na área da bacia hidrográfica do Mondego, os que resultam de rochas graníticas são na generalidade pouco compactos e com textura arenosa. Nesta primeira grande unidade geoestrutural predominam os litossolos. Já nos terrenos pertencentes à Orla Mesocenozóica os solos resultam de rochas sedimentares, calcários, argilitos e arenitos, tendo uma textura argilosa. Nesta zona predominam litossolos, solos calcários, aluviões e ainda solos arenosos sujeitos à influência do mar (LENCASTRE e FRANCO, 1984).

Os dados climatológicos da bacia hidrográfica do rio Mondego revelam em termos gerais, uma relação nítida entre o relevo e as várias zonas de distribuição de precipitação. Assim, na faixa litoral a precipitação varia entre os 1200 e os 2000 mm enquanto que na Cordilheira Central os valores variam entre os 1200 e os 1600 mm de precipitação. Dados recolhidos entre 1941/42 e 1989/90 indicam um valor de precipitação média anual igual a 1136,1 mm (DRAOT-CENTRO, 2001a). A figura 1.3 apresenta o mapa de distribuição da precipitação na bacia do Mondego para ano de 2000.

Quanto aos valores da temperatura, nota-se uma nítida gradação entre a faixa litoral sob a acção reguladora do mar e que se reflecte em menores amplitudes térmicas, e as zonas mais interiores, com influência de clima continental. Os valores mais baixos (inferiores a 7 °C) registados, situam-se numa pequena área envolvente à Serra da Estrela (Figura 1.4).

Relativamente à humidade, esta aumenta gradualmente do interior para o litoral (Figura 1.5).

A vegetação existente na bacia do Mondego é variada, em parte como consequência do predomínio de climas diferentes. Na maior parte da bacia, são dominantes as influências do clima mediterrâneo. Contudo na faixa litoral, que se estende até à Serra do

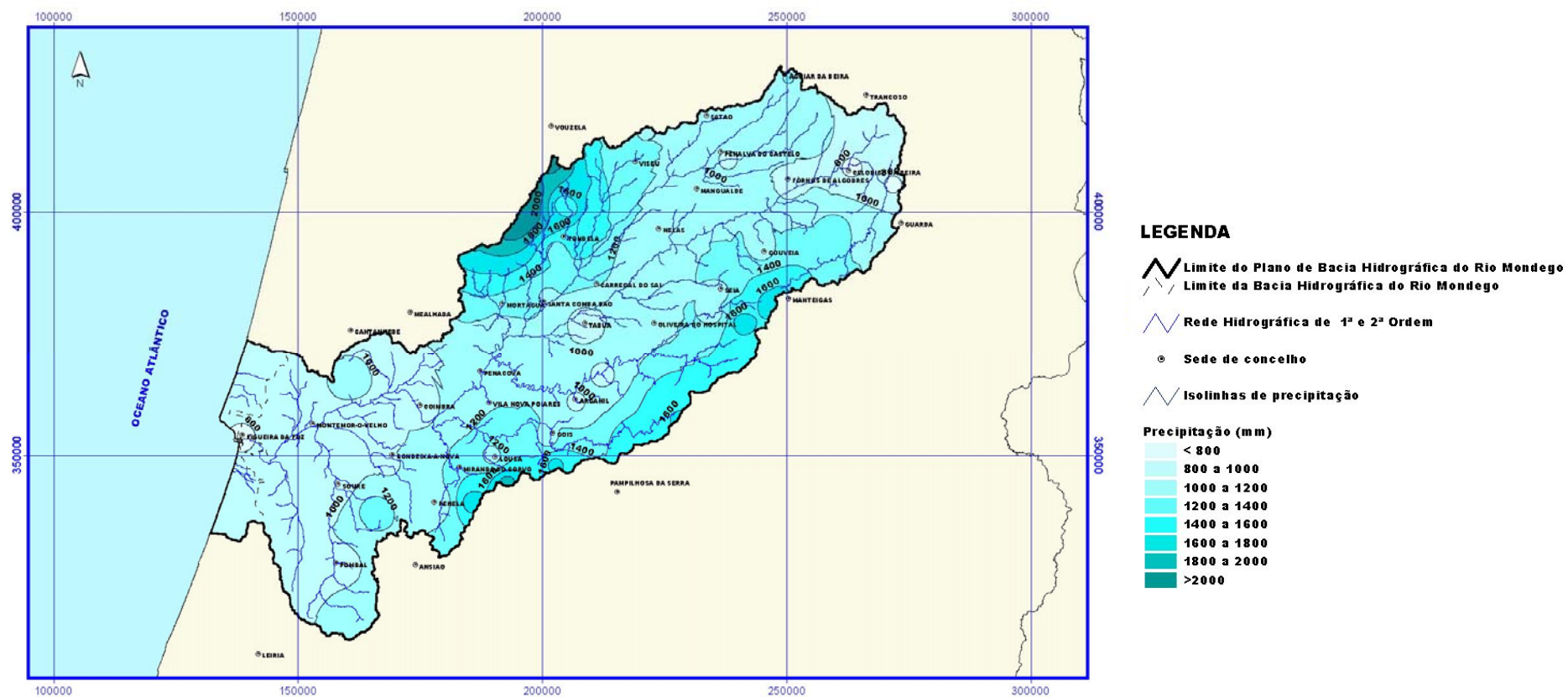


Figura 1.3 – Mapa de distribuição dos valores de precipitação na bacia hidrográfica do rio Mondego (adaptada de DRAOT-CENTRO 2001b).

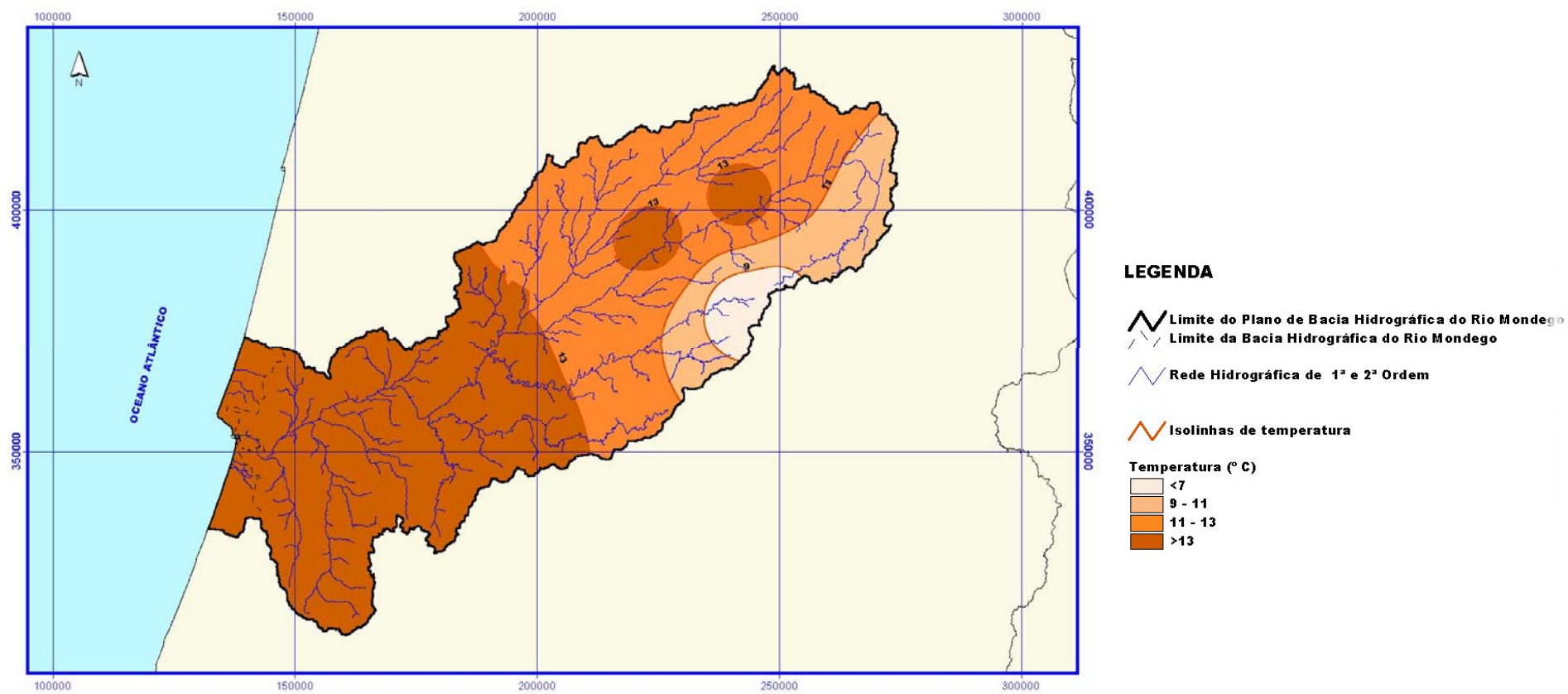


Figura 1.4 – Mapa de distribuição dos valores de temperatura na bacia hidrográfica do rio Mondego (adaptada de DRAOT-CENTRO 2001b).



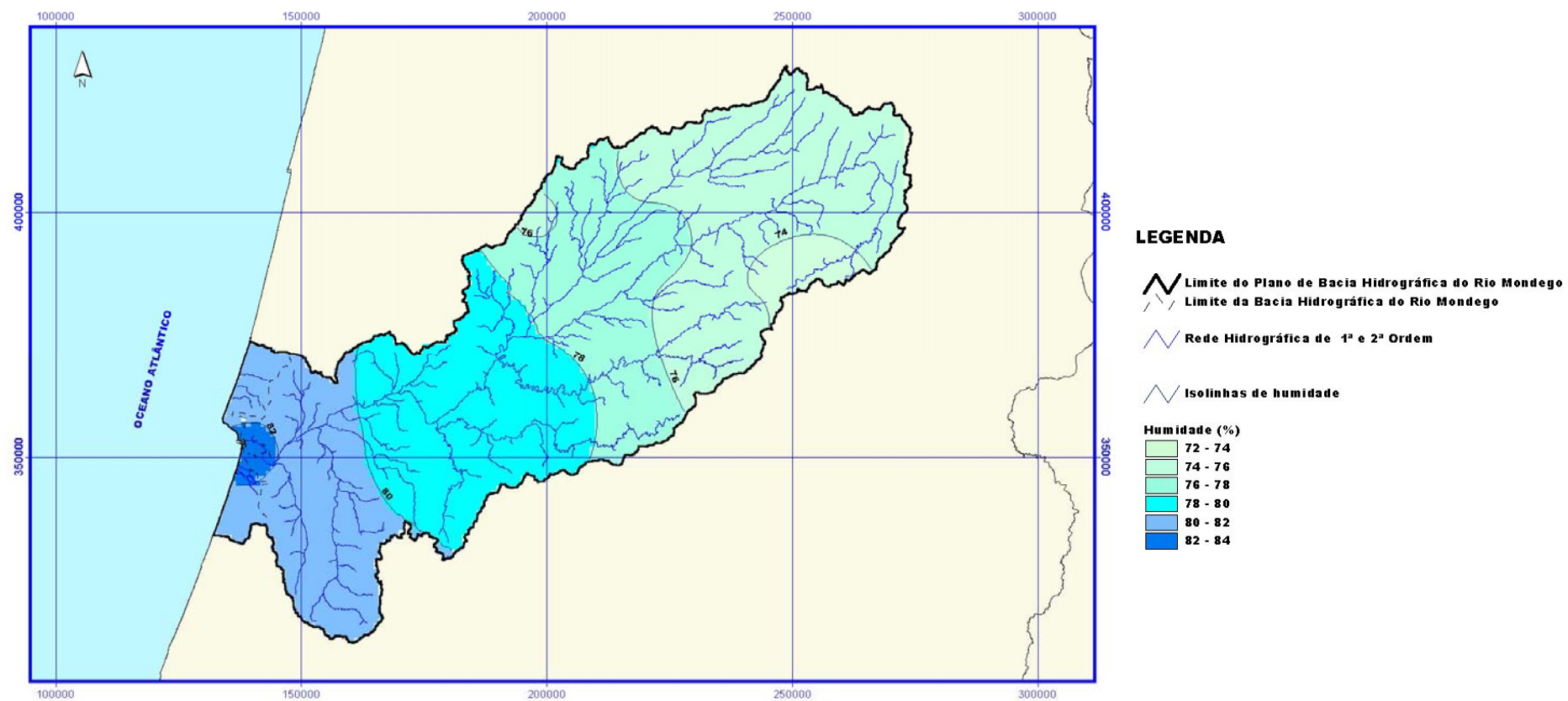


Figura 1.5 – Mapa de distribuição dos valores de humidade na bacia hidrográfica do rio Mondego (adaptada de DRAOT-CENTRO 2001b).



Caramulo prevalece uma influência atlântica, ainda que atenuada. Apesar das espécies arbóreas dominantes em toda a bacia serem o pinheiro bravo e o eucalipto (espécie alóctone), ocupando zonas montanhosas e de substrato geológico variado e com maior expressão nas zonas graníticas e xistentas, outras espécies são de referir. Nas zonas de influência mediterrânea ocorrem o carvalho, o sobreiro e a azinheira que estão, de forma natural, distribuídos em função da altitude e do substrato geológico. Nas zonas de influência atlântica, predomina o carvalho de folha caduca, designado por carvalho alvarinho. Como vegetação ribeirinha é de citar a presença de amieiros, choupos, freixos, ulmeiros, salgueiros e sabugueiros em praticamente todos os cursos de água, mas nem sempre presentes de modo contínuo. Nos sapais do estuário do Mondego, constata-se a presença de juncais e de matas de tamargueiras (DRAOT-CENTRO, 2001).

A ocupação do solo na bacia do Mondego divide-se essencialmente entre terrenos artificializados, constituídos essencialmente por vias de comunicação, zonas industriais, malhas urbanas e as zonas verdes urbanas, solos agrícolas (essencialmente culturas de regadio, culturas de sequeiro e arrozais) e áreas de floresta. A figura 1.6 apresenta o mapa de ocupação do solo na bacia do rio Mondego.

Para a caracterização do tipo de actividades sócio-económicas, encontram-se definidas quatro zonas dentro da bacia hidrográfica do rio Mondego. Na área designada *Mondego montanhas* as actividades industriais predominantes são agro-alimentares, têxteis e da serração de madeiras. Quanto à pecuária tem uma importância especial o gado ovino e caprino, essencial para a produção de queijos. No *Alto Mondego* as actividades industriais dominantes são as agro-alimentares, a serração de madeiras e os aviários. O *Médio Mondego* faz em termos geográficos, a transição entre o litoral e o interior. As actividades industriais que prevalecem são as suiniculturas e a serração de madeiras. O *Baixo Mondego* tem como actividades industriais de relevo a pasta de papel, a actividade pecuária e a actividade agrícola dos campos de arroz (DRAOT-CENTRO, 2001a).

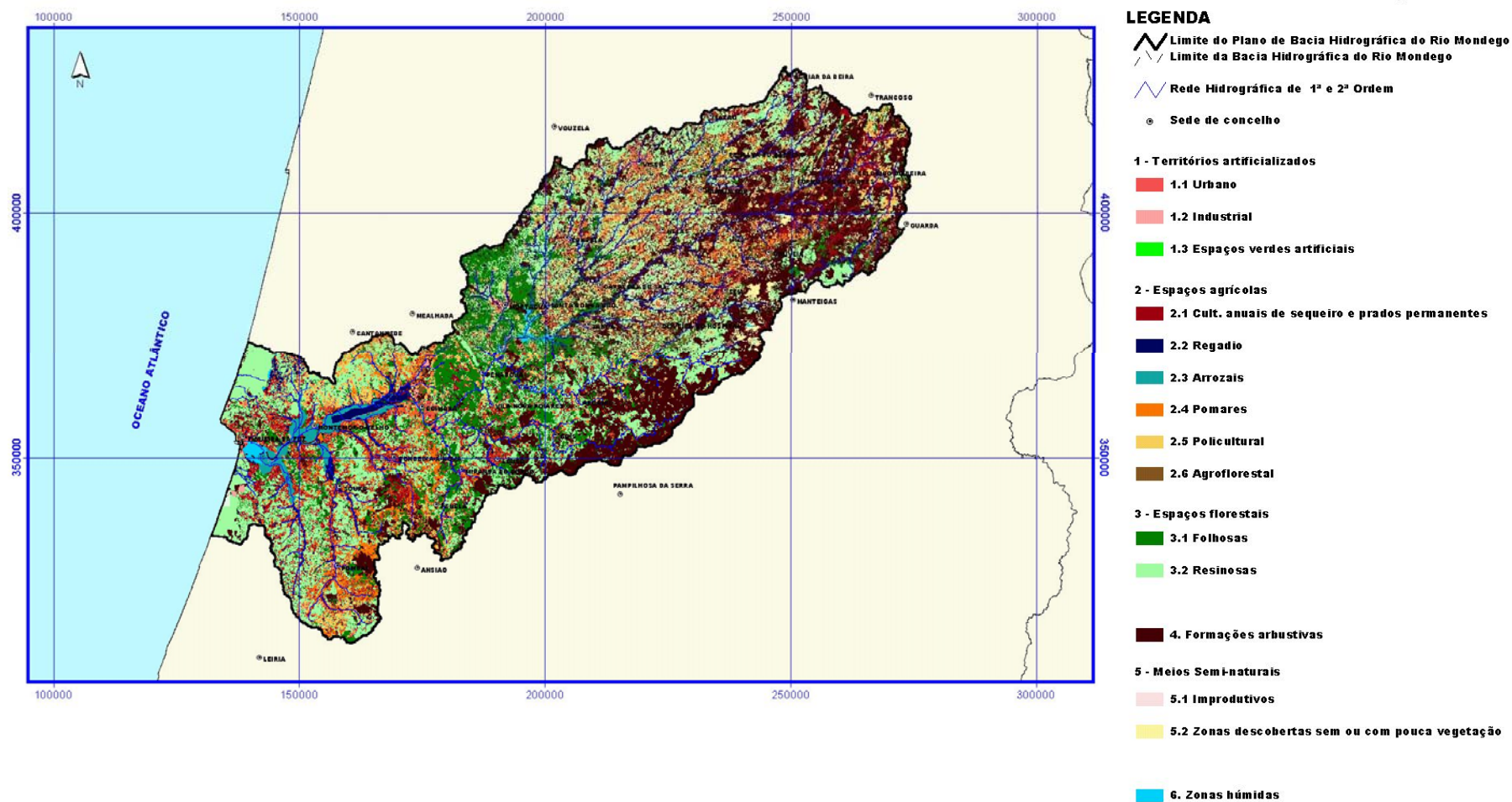


Figura 1.6 – Mapa de ocupação dos solos na bacia hidrográfica do rio Mondego (adaptada de DRAOT-CENTRO 2001b).

## 1.2. Bacia hidrográfica do rio Douro

A bacia hidrográfica do rio Douro é limitada pelos Montes Cantábricos a norte, a Serra de Urbion a leste e a Cordilheira Ibérica a sul. A sua largura máxima chega a alcançar os 300 km. Tem uma orientação dominante sensivelmente E - W, com um percurso total da nascente até à foz de 927 km, dos quais 597 km atravessam território espanhol, 122 km em zona de fronteira também conhecida por Douro Internacional e 208 km percorridos em território português. A área total da bacia é de 97603 km<sup>2</sup>, dos quais 18643 km<sup>2</sup> pertencem a Portugal, correspondendo a cerca de 19,1% da área total da bacia. A figura 1.7 apresenta a delimitação da parte portuguesa da bacia hidrográfica do rio Douro e das respectivas sub-bacias.

Esta bacia é caracterizada pela existência de alguns sistemas montanhosos importantes como as Serras do Gerês (1548 m), Marão (1415 m), Larouco (1525 m) e a de Montesinho (1481 m), todas implantadas a norte do rio Douro, sendo a Serra de Montemuro (1382 m) o seu limite sul. As serras da Freita (1100 m), Arada (1119 m) e Arestal (846 m) fazem a separação entre as bacias hidrográficas dos rios Douro e Vouga.

Em termos geológicos (Figura 1.8), a bacia hidrográfica do rio Douro é essencialmente composta por unidades granitóides e por unidades metassedimentares bastante deformadas. Os materiais detríticos são fracamente representativos. As unidades metassedimentares englobam xistos negros carbonosos, o Complexo Xisto-Grauváquico, composto essencialmente por alternâncias de xistos e grauvaques com intercalações de quartzitos, o quartzito “armoricano”, quartzito-filitos e xistos anfibólicos e/ou anfibolitos que pertencem ao complexo vulcanosilicioso de Vinhais, Morais e Bragança (DRAOT-NORTE, 1999).

Quanto às unidades granitóides, estão representadas por três tipos principais de granitos (DRAOT-NORTE, 1999), os granitos de duas micas de grão médio a grosseiro, granitos de grão médio a fino e essencialmente biotíticos, e granitos gnaissicos.

Na parte NE da bacia, aflora o complexo ofiolítico associado a peridotitos, gabros e anfibolitos (maciços de rochas máficas e ultramáficas de Vinhais, Morais e Bragança).





De acordo com os dados do Ministério do Ambiente e Ordenamento do Território, (DRAOT-NORTE, 1999), os solos com maior representatividade na bacia hidrográfica do Douro, são:

**Leptossolos**, com uma representatividade de 52,96 % da área da bacia, distribuem-se com maior dominância, nas terras frias do planalto mirandês (região de Miranda do Douro, extremo leste do distrito de Bragança). Têm geralmente uma espessura pequena o que os torna pouco férteis. Apresentando grande susceptibilidade à erosão hídrica, pelo facto de terem menor espessura útil, baixo teor em matéria orgânica, têm menor capacidade de armazenamento e retenção de água, com a consequente maior capacidade de escoamento.

**Cambissolos**, com uma representatividade de 26,05 % da área da bacia, são solos de textura fina, em resultado de uma intensa alteração das rochas *in situ*. Ocorrem com particular dominância, na região de Entre Douro e Minho, com especial destaque para as zonas de Vila Real, Régua e Carrazeda de Ansiães.

**Antrossolos**, com uma representatividade de 10,63 % da área da bacia, correspondem à totalidade dos solos dos terraços ou socalcos, presentes nas encostas vinhateiras do vale do Douro e dos seus afluentes. Apresentam, em regra, menor susceptibilidade para a erosão hídrica, com consequente maior capacidade de armazenamento e retenção de água.

**Regossolos**, com uma representatividade de 6,62 % da área da bacia, constituem a grande maioria dos coaluviões da base das encostas. Resultam de rochas não consolidadas, constituindo solos imaturos, praticamente reduzidos ao manto de alteração, sem horizontes bem diferenciados (GALOPIM DE CARVALHO, 2003).

A bacia hidrográfica do rio Douro apresenta uma grande diversidade de condições climáticas, reflexo não só da sua extensão mas também da sua variedade geomorfológica.

Os dados de precipitação medidos entre 1941/42 e 1990/91 definem em termos genéricos duas zonas:

- (i) Uma região de maior pluviosidade que corresponde à faixa litoral, marcada por um clima marítimo (valores iguais ou superiores a 1000 mm).
- (ii) Uma região de menor pluviosidade na parte central abrangendo as bacias hidrográficas dos rios Tua e em especial do Sabor, com um clima com carácter continental (valores iguais ou inferiores a 800 mm).

Desta forma, apresenta-se a análise da figura 1.9 para a bacia hidrográfica do rio Douro (DRAOT-NORTE, 1999) na qual se demarcam duas grandes regiões de precipitação, acima descritas em termos gerais.

A divisão nestes dois tipos climáticos é assegurada pelas serras do Marão, Alvão e Padrela na margem norte do Douro, e as serras de Arada e Montemuro na margem sul, com prolongamento para leste. Sendo assim, a geomorfologia a par de outros factores climáticos, ajudam a compreender o modelo de distribuição dos valores de precipitação na bacia hidrográfica do rio Douro.

A figura 1.10 apresenta a carta de temperatura para a bacia do Douro. De um modo geral, vemos que a faixa litoral apresenta temperaturas mais elevadas, mas com menores amplitudes térmicas, enquanto que as regiões interiores apresentam maiores amplitudes térmicas, com as zonas de temperatura mais elevada circunscritas aos vales interiores do rio Douro e dos seus afluentes (Tâmega, Tua e Côa).

A vegetação desempenha um papel importante nos fenómenos hidrológicos que acontecem em qualquer bacia hidrográfica, uma vez que têm influência sobre o escoamento superficial e a infiltração. Os fogos florestais que desde meados dos anos setenta têm vindo a afectar as várias áreas de Portugal, terão efeitos ao nível da maior escorrência superficial, uma vez que a mancha florestal da bacia está bastante reduzida. A vegetação da região, que no passado era constituída por bosques de sobreiro, carvalhos (*Quercus pyrenaica* e *Quercus robur*) e de azinheiras, conduziu pela crescente pressão humana a formações de tipo mato. Actualmente a vegetação característica é composta por matos de carvalhos, castanheiros e sardoais, alternando com lameiros (prados com uma ocupação variada) e zonas de densa vegetação. Em zonas de forte declive e difícil acesso encontram-se plantas indicadoras do clima desses locais, por exemplo a presença de alguns bosques de *Quercus rotundifolia*. Nas linhas de água predominam amieiros e salgueirais. Os freixos ocorrem normalmente em zonas mais afastadas das linhas de água, estando em associação com os lameiros. A parte arbustiva da cobertura vegetal, apresenta uma predominância de silvados (DRAOT-NORTE, 1999).

De acordo com a figura 1.11, relativa à ocupação de solos na bacia hidrográfica do rio Douro, o uso do solo distribui-se por 10 classes principais (DRAOT-NORTE, 1999).



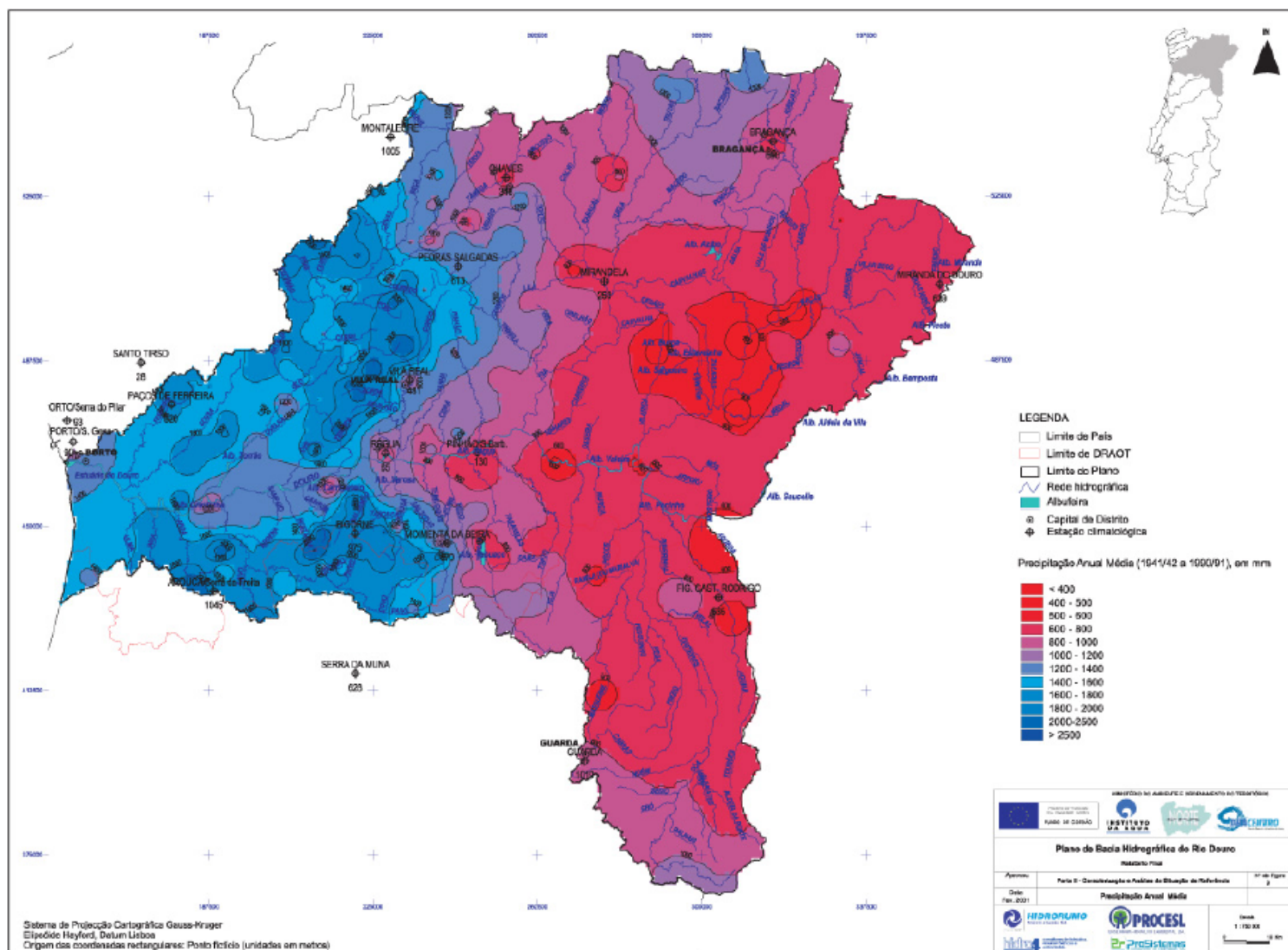


Figura 1.9 – Mapa de distribuição dos valores de precipitação na bacia hidrográfica do rio Douro (DRAOT-NORTE, 2001b).





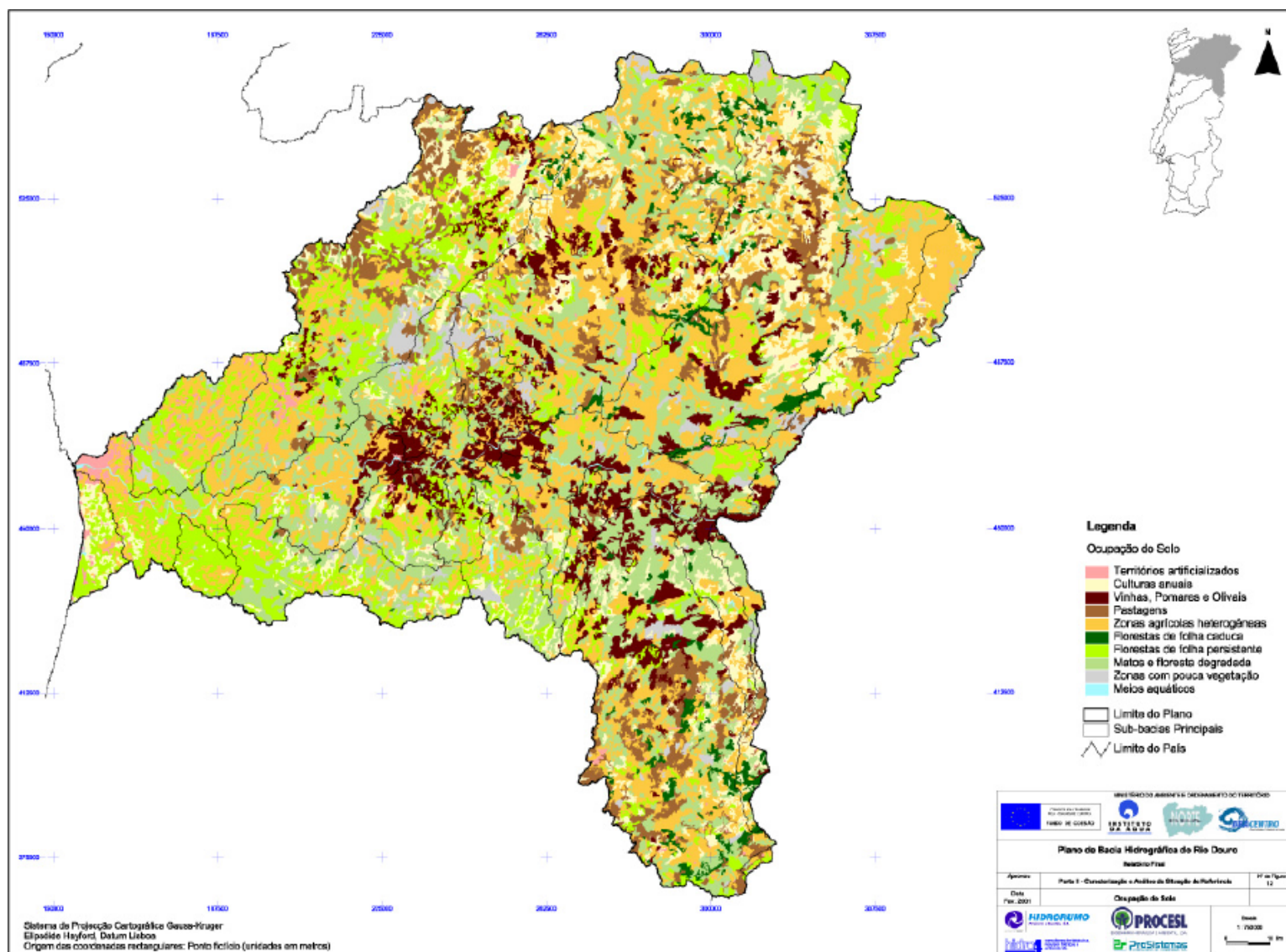


Figura 1.11 – Mapa de ocupação dos solos na bacia hidrográfica do rio Douro (DRAOT-NORTE, 2001b).

- (i) Vinhas, pomares e olivais que correm com destaque nas regiões de Entre Douro e Minho, na parte superior e intermédia do rio Douro e seus afluentes. É de salientar a importância económica e social da região demarcada do Douro, que constitui a mais antiga e conhecida região vitivinícola de Portugal.
- (ii) Pastagens que predominam nas regiões de Entre Douro e Minho, em Trás-os-Montes e no distrito da Guarda.
- (iii) Florestas de folha caduca com distribuição dispersa nas regiões transmontanas.
- (iv) Florestas de folha persistente que ocorrem praticamente ao longo de toda a área da bacia hidrográfica do Douro.
- (v) Territórios artificializados que correspondem ao conjunto de todas as áreas urbanas que fazem parte da área da bacia hidrográfica do rio Douro.
- (vi) Zonas agrícolas heterogêneas, com maior incidência na região fronteiriça de Miranda do Douro, região interior transmontana e em pequenas zonas a norte da Guarda.
- (vii) Culturas anuais.
- (viii) Matos e floresta degradada que correspondem em grande parte às zonas ribeirinhas dos afluentes do rio Douro.
- (ix) Zonas com pouca vegetação que correspondem a zonas sujeitas a pastoreio ou a queimadas consecutivas.
- (x) Meios aquáticos que correspondem às albufeiras e que ocupam uma área apreciável na Serra do Gerês.

Entre as principais actividades sócio-económicas existentes na bacia hidrográfica do rio Douro, podemos destacar a agricultura e a agro-pecuária, que detêm actualmente uma importância significativa na economia da região. Também a piscicultura e a pesca permanecem como actividades importantes na região. Quanto à indústria transformadora, sobressaem três sectores: os têxteis associados ao vestuário e ao couro, a madeira e cortiça, e a indústria agro-alimentar.

Na indústria extractiva, refiram-se as pedreiras, os barreiros e os areeiros.

O sector do turismo, ainda cria grandes assimetrias regionais entre a zona litoral e o interior (DRAOT-NORTE, 1999) ocorrendo a maior concentração, nos concelhos pertencentes à Área Metropolitana do Porto. Contudo, o designado turismo em espaço rural, está a ter um forte desenvolvimento, em consequência da recuperação e adaptação de antigas casas senhoriais, solares e quintas nas regiões interiores da bacia hidrográfica do Douro.

O sector da produção de energia e a navegação, são actividades importantes do ponto de vista económico, dada a existência de doze centrais hidroeléctricas de grande dimensão, que representam cerca de 53 % de energia produzível e 44 % de potência instalada, a que se acrescenta a Central da Tapada do Outeiro (margem direita do rio Douro) que assegura mais de 20 % da capacidade total termoeléctrica. Acrescenta-se a existência de catorze embarcações de recreio turístico, para além de dois barcos rabelos motorizados, que fazem os percursos ao longo do rio Douro, desde o Porto até Barca de Alva.

### **1.3. Caracterização das regiões vitivinícolas**

#### *1.3.1. A região demarcada do vinho do Dão*

A Região Demarcada do Vinho do Dão foi criada em 1907 no reinado de D. Carlos, por decreto do ministro João Franco, constituindo uma área de 376 000 hectares, dos quais 20000 hectares são ocupados pela vinha. A demarcação (1908) foi o resultado da liderança exercida por três homens prestigiados e influentes da região de Nelas: José Caetano dos Reis, Pedro Ferreira dos Santos e Joaquim Pais da Cunha.

É delimitada pelas Serras do Caramulo e da Estrela, no designado «planalto beirão», onde em face da sua posição geomorfológica se conjugam boas condições para a produção de vinho. Assim, desde o seu extremo meridional até ao setentrional são dezasseis os concelhos que integram esta região vinícola: Oliveira do Hospital, Santa Comba Dão, Tábua, Mortágua, Arganil, Tondela, Viseu, Carregal do Sal, Nelas, Mangualde, Penalva do Castelo, Fornos de Algodres, Sátão, Seia, Gouveia e Aguiar da Beira, pertencentes a três distritos: Viseu, Guarda e Coimbra.

A litologia que predomina na região é a granítica de tipo porfiróide (70% da área) na qual estão implantadas 97% das vinhas (DIAS *et al*, 1994).

Quanto às características físicas e químicas dos solos da Região Demarcada do Dão, é de referir que estes apresentam uma textura grosseira, são relativamente pobres em matéria orgânica, estão razoavelmente enriquecidos em fósforo assimilável de origem antropogénica, são solos ligeiramente ácidos, podendo ser classificados como cambissolos

variando entre os húmicos e os dístricos, de acordo com a classificação da FAO/UNESCO (INSTITUTO DOS VINHOS DO DOURO E DO PORTO, 2001).

As castas mais comuns na Região do Dão são para os vinhos tintos: a Tinta Pinheira, Tinta Roriz, Alfrocheiro, Touriga Nacional e a Jaen, enquanto que as castas de vinho branco são: Cercial, Malvasia fina (Arinto do Dão), Encruzado e Bical. As castas cultivadas apresentam uma significativa diversidade, tal como noutras regiões vinícolas portuguesas, não só como resposta à variabilidade das condições climáticas como também das características pedológicas. Sendo assim, existem castas mais resistentes a terrenos secos e quentes e outras que preferem terrenos mais húmidos e situados em vales protegidos. No quadro 1.1. apresentam-se as castas (brancas e tintas) mais representativas e as respectivas percentagens a figurar obrigatoriamente nos encepamentos das vinhas (LOUREIRO e CARDOSO, 1993).

Quadro 1.1. Castas a figurarem obrigatoriamente nos encepamentos das vinhas da Região do Dão (Portaria nº 195 de 1985).

Castas Brancas	% recomendada	Castas Tintas	% recomendada
Encruzado	mínimo de 20	Tourigo	mínimo de 20
Assario branco	até 80	Alfrocheiro Preto	até 80
Borrado das Moscas	até 80	Bastardo	até 80
Cerceal	até 80	Jaen	até 80
Verdelho	até 80	Tinta Pinheira	até 80
Rabo de Ovelha	máximo de 20	Tinta Roriz	até 80
Terrantês	máximo de 20	Alvarelhão	máximo de 20
Cachorrinho	máximo de 20	Tinta Amarela	máximo de 20
		Tinto Cão	máximo de 20

### 1.3.2. A região demarcada dos vinhos do Douro e do Porto

A região demarcada do Douro, tem uma história que é das mais antigas quanto à constituição e afirmação de um produto vinícola de renome mundial.

Constituída como região vitivinícola em 1756, ao tempo do reinado de D. José I e sendo seu primeiro-ministro o Marquês de Pombal, abrange actualmente uma área de 250000 hectares, sendo composta por três sub-regiões: Baixo Corgo, Cima Corgo e Douro Superior. Relativamente à estrutura fundiária, a vinha ocupa na região uma área efectiva de 15.4 %, (38.588 hectares) sendo trabalhada por cerca de 33000 viticultores, possuindo em média cada um, cerca de 1 hectare de vinha (INSTITUTO DOS VINHOS DO DOURO

E DO PORTO, 2001). O Instituto dos Vinhos do Douro e do Porto (IVDP) que nasce da fusão do Instituto do Vinho do Porto (IVP) com a Comissão Inter-Profissional da Região Demarcada do Douro (CIRDD) é o instituto público que actualmente tutela o desenvolvimento e a produção vitivinícola da região, coordenando a Casa do Douro (criada por decreto de 30 de Abril 1940) e as várias associações ligadas ao sector.

Os concelhos abrangidos pela Região Demarcada dos vinhos do Douro e do Porto e que fazem parte integrante dos distritos de Viseu, Vila Real e Bragança, são: Alijó, Carrazeda de Ancães, Peso da Régua, Santa Marta de Penaguião, Mesão Frio, Vila Real, Lamego, Armamar, Tabuaço, Tarouca, Torre de Moncorvo, Vila Nova de Foz Côa, São João da Pesqueira, Freixo de Espada à Cinta, Mogadouro, Miranda do Douro, Meda, Moimenta da Beira, Sabrosa, Sernancelhe e Penedono.

Em relação às castas presentes na região demarcada do Douro, referem-se nas castas tintas a Tinta Amarela, Tinta Barroca, Tinta Roriz, Touriga Francesa, Touriga Nacional e Tinto Cão, e nas castas brancas Malvasia Fina, Viosinho, Donzelinho e Gouveio (também designada por Verdelho).

Relativamente às castas recomendadas para o vinho do Porto, foram estabelecidas de forma a garantir uma qualidade superior neste produto vinícola, as seguintes castas brancas: Donzelinho branco, Cercial, Esgana Cão, Códega, Folgazão, Malvasia Corada, Gouveio ou Verdelho, Moscatel Galego, Malvasia Fina, Fernão Pires, Rabigato, Viosinho, Arinto e Boal. Para as castas tintas aparecem recomendadas: Bastardo, Mourisco, Touriga Nacional, Touriga Francesa, Tinta Roriz, Tinta Francisca, Tinto Cão, Tinta Amarela, Tinta Barroca, Tinta da Barca, Malvasia Preta, Cornifesto, Periquita, Rufete e Donzelinho Tinto (MAGALHÃES, 1998).

A variedade de castas que existem na região duriense é consequência da sua adaptação às condições edafo-climáticas, isto é, estão dependentes das características do solo, do relevo, da altitude e da exposição à luz solar. A título exemplificativo apresenta-se no quadro 1.2 a grande variedade de castas ressaltando contudo que, de acordo com o INSTITUTO DOS VINHOS DO DOURO E DO PORTO (2001), nas novas plantações de vinha têm sido adoptadas actualmente um número mais reduzido de castas.

As castas, que são na sua grande maioria autóctones, estão enxertadas com porta-enxertos, sendo estes escolhidos de acordo com a sua afinidade com a casta e também com as características pedológicas do local onde se vão instalar.

Quadro 1.2 Castas Brancas e Tintas recomendadas para a Região do Douro e Porto (Portaria nº 195 de 1985).

Castas brancas		Castas tintas	
minímo: 60%	máximo: 40%	minímo: 60%	máximo: 40%
Esgana Cão	Arinto	Bastardo	Cornifesto
Folgasão	Boal	Mourisco Tinto	Donzelinho
<b>Gouveio ou Verdelho</b>	Cercial	<b>Tinta Amarela</b>	Malvasia
<b>Malvasia Fina</b>	Côdega	<b>Tinta Barroca</b>	Periquita
Rabigato	Malvasia Corada	Tinta Francisca	Rufete
<b>Viosinho</b>	Moscatel Galego	<b>Tinta Roriz</b>	Tinta Barca
	<b>Donzelinho Branco</b>	<b>Tinto Cão</b>	
	Samarrinho	<b>Touriga Francesa</b>	
		<b>Touriga Nacional</b>	

Para além do porta-enxerto usado quando da crise da filoxera (o *Rupestris du Lot*) outros foram introduzidos posteriormente, destacando-se os híbridos de Berlandieri com *Riparia* e os híbridos de Berlandieri com *Rupestris*. Os primeiros são habitualmente usados em solos mais desenvolvidos e encostas a norte, enquanto que os segundos são mais usados nas encostas quentes, secas e fragosas (INSTITUTO DOS VINHOS DO DOURO E DO PORTO, 2001).

No que respeita aos solos da região demarcada do Douro, eles resultam na sua grande parte de xistos pertencentes ao Complexo Xisto-Grauváquico de idade ante - Ordovícica, com algumas ocorrências de rochas graníticas de pequena expressão.

Os solos de origem xistenta distribuem-se por dois grupos fundamentais (INSTITUTO DOS VINHOS DO PORTO E DOURO, 2001):

- a) Solos em que a acção antropogénica é muito marcada. Constituídos na sua maioria por antrossolos áricos, são formados por um horizonte A<sub>P</sub>, antrópico, de espessura entre os 1.00 e 1.30 metros. Estes solos sofreram modificações físicas apreciáveis (surriba, arroteamento e terraceamento) e alterações químicas marcadas pela adição de fertilizantes.





Figura 1.12 – Terraceamento nas margens do rio Douro.

b) Solos onde a acção antropogénica foi mais suave, tendo apenas ocorrido modificações na camada superficial («topsoil»). Neste grupo predominam os Leptossolos incipientes que são dominantes na área não ocupada por vinha, os Cambissolos, mais desenvolvidos, com espessura normalmente superior a trinta centímetros e os Fluvissolos, resultantes de depósitos aluvionares recentes. Estes ocupam uma área restrita, tendo a maior expressão geográfica no vale da Vilariça (situado na zona transmontana de Torre de Moncorvo). Relativamente às características físico-químicas dos solos, há que referir os seguintes aspectos:

- (i) São dominantes as texturas arenosas finas e siltosa, com a excepção dos antrossolos que são solos mais grosseiros, tanto na superfície como no perfil. Isso confere uma boa protecção contra a erosão hídrica, factor de extrema importância dado o acentuado declive do terreno onde estão implantadas as vinhas (Figura 1.12).
- (ii) Os solos apresentam considerável permeabilidade às raízes e à água, uma maior absorção de energia radiante, com reflexos positivos na maturação da vinha e numa menor amplitude térmica diurna.
- (iii) Estes solos são naturalmente pobres em
- (iv) matéria orgânica (1.5 %) e têm acidez moderada (pH varia entre 4.6 e 6)
- (v) Apresentam normalmente valores muito baixos de fósforo extraível (inferior a 50 mg/kg) e valores médios a altos de K extraível (entre 50 a 100 mg/kg), o que significa que a quantidade de fósforo (nutriente essencial) biodisponível para a vinha é baixa.



#### **1.4. Algumas mineralizações e áreas com considerável potencial mineiro**

A geologia de Portugal é complexa, reflectindo-se na litologia, tectónica, magmatismo e portanto na metalogenia.

Em Portugal as formações geológicas podem-se agrupar em dois grandes conjuntos, o Maço Hespérico e a Cobertura Epi-Hercínica, esta constituída essencialmente pelas Orlas Meso-Cenozóicas Ocidental e Meridional e as Bacias Terciárias dos rios Tejo e Sado. O maciço hespérico, subdivide-se em quatro unidades geotectónicas: Zona Galaico-Transmontana (ZGT), Zona Centro-Ibérica (ZCI), Zona de Ossa-Morena (ZOM) e Zona Sul Portuguesa (ZSP).

Na ZGT, caracterizada pelos maciços máficos e ultramáficos de Morais e Bragança ocorrem mineralizações de cromite, platinóides, asbestos, talco e massas minerais de serpentinitos, dunitos e peridotitos a que se associam os elementos W, Sn, Pb, Ba, Sb, U, Au e Ag (Figura 1.13).

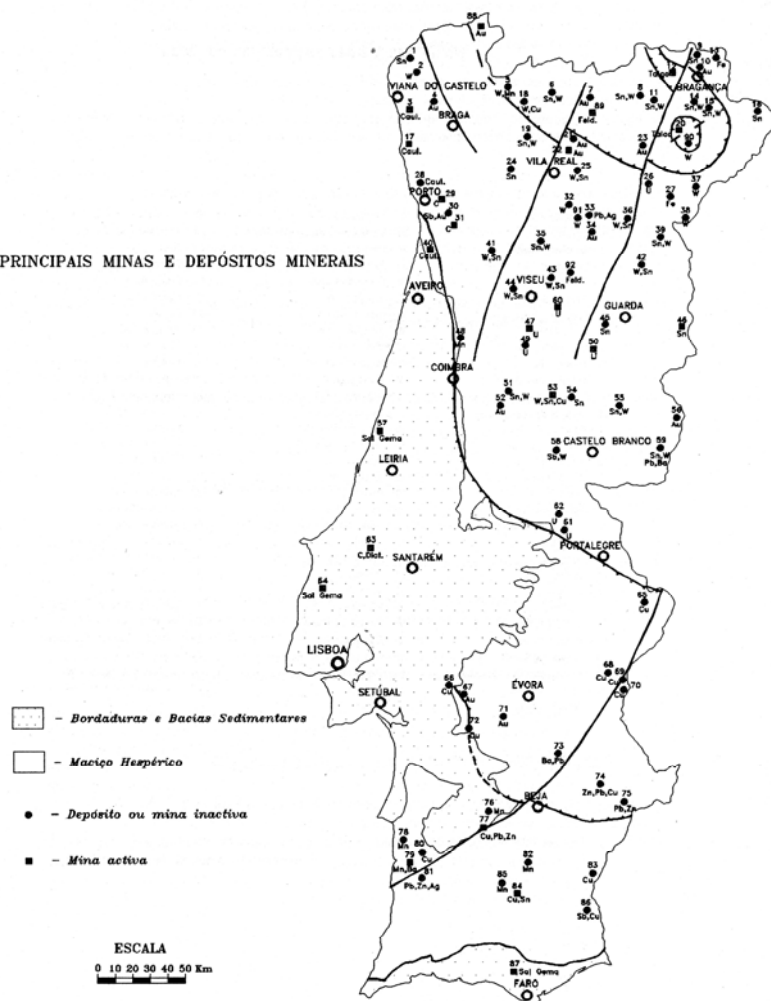
Na Z.C.I., dominada por granitóides Hercínicos e os xistos do Complexo Xisto-Grauváquico (CXG), ocorrem mineralizações de Sn, W, Pb, Zn, Au, Ag, Sb, Li, sendo dominantes as que possuem W, Sn e Au (província metalogenética estano-tungstífera) como se pode constatar pela análise da figura 1.13. A separação da ZCI da ZOM faz-se através da chamada Faixa Blastomilonítica que se estende do Porto até Córdova (Figura 1.14). Nesta faixa encontram-se associadas algumas mineralizações de Au e Ag, para além de alguns metais básicos (LOURENÇO *et al.*, 1992).

Quanto à ZOM, trata-se duma unidade geotectónica extremamente complexa e diversificada, ocorrendo nesta zona essencialmente sulfuretos polimetálicos e metais preciosos (Au e Ag).

A ZSP, caracterizada por um complexo vulcano-sedimentar, seguido pela sequência tipo flysch do Culm e algumas formações de idade Devónica, engloba a principal província metalogenética do país, a Faixa Piritosa Ibérica (Figura 1.13).

As mineralizações metálicas que ocorrem em Portugal distribuem-se de acordo com alinhamentos preferenciais que são condicionados por estruturas geológicas regionais e em particular por factores geológico - estruturais de âmbito local.

# PRINCIPAIS MINAS E DEPÓSITOS MINERAIS



- |                               |                                   |                                     |
|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| 1 - Castelhão - Sn            | 32 - Stª Leocádia - W             | 63 - Rio Maior - Carvão, Diat.      |
| 2 - Covas - W                 | 33 - Várzea de Trevões - Zn,Pb,Ag | 64 - Matacães - Sal gema            |
| 3 - Alvarães - Caulino        | 34 - Penedono - Au                | 65 - Tinoca - Cu                    |
| 4 - Marrancos - Au            | 35 - Tarouca - Sn, W              | 66 - Caeira - Cu                    |
| 5 - Carris - W, Mo            | 36 - Freixo de Numão - W, Sn      | 67 - Grou - Au                      |
| 6 - Bessa - Sn, W             | 37 - Lagoaça - W                  | 68 - Miguel Vacas - Cu              |
| 7 - Poço das Freitas - Au     | 38 - Ribã d'Alva - W              | 69 - Bugalho - Cu                   |
| 8 - Tuela - Sn, W             | 39 - Almendra - Sn, W             | 70 - Mochões - Cu                   |
| 9 - Montezinho - Sn           | 40 - Vista Alegre - Caulino       | 71 - Chaminé - Au                   |
| 10 - França - Au              | 41 - Regoufe - W, Sn              | 72 - Caeirinha - Cu                 |
| 11 - Murçõs - Sn, W           | 42 - Azevo - W, Sn                | 73 - Algarès-Balsa - Ba, Pb         |
| 12 - Castrelos - Talco        | 43 - Lagares - W, Sn              | 74 - Enfermarias - Zn, Pb, Cu       |
| 13 - Guadramil - Fe           | 44 - Bejanca - W, Sn              | 75 - Preguiça - Pb, Zn              |
| 14 - Ribeira - Sn, W          | 45 - Serra de Bois - Sn           | 76 - Lagoas do Paço - Mn            |
| 15 - Argozelo - Sn, W         | 46 - Nave de Haver - Sn           | 77 - Aljustrel - Cu, Pb, Zn         |
| 16 - S.Martinho - Sn          | 47 - Urgeiriça - U                | 78 - Seramago - Mn                  |
| 17 - Qª da Antónia - Caulino  | 48 - Anadia - Mn                  | 79 - Cercal - Mn, Ba                |
| 18 - Borralha - W, Cu         | 49 - Azere - U                    | 80 - Salgadinho - Cu                |
| 19 - Adoria - Sn, W           | 50 - Alvarões - Li                | 81 - Torgal - Pb, Zn, Ag            |
| 20 - Cabeço da Mina - Talco   | 51 - Góis - Sn, W                 | 82 - Balança - Mn                   |
| 21 - Três Minas - Au          | 52 - Escália Grande - Au          | 83 - S.Domingos - Cu                |
| 22 - Jales - Au               | 53 - Panasqueira - W, Sn, Cu      | 84 - Neves - Convo - Cu, Sn         |
| 23 - Freixeda - Au            | 54 - Argemela - Sn                | 85 - Ferragudo - Mn                 |
| 24 - Veiros - Sn              | 55 - Mata da Rainha - Sn, W       | 86 - Alcoutim - Sb, Cu              |
| 25 - Vale das Gatas - W, Sn   | 56 - Monfortinho - Au             | 87 - Campina de Cima - Sal gema     |
| 26 - Hª da Vilarça - U        | 57 - Carrico - Sal gema           | 88 - Melgaço - Au                   |
| 27 - Moncorvo - Fe            | 58 - Sarzedas - Sb, W             | 89 - Selvilgal - Quartzo, Feldspato |
| 28 - Devesa - Caulino         | 59 - Segura - Sn, W, Pb, Ba       | 90 - Cravezes - W                   |
| 29 - S.Pedro da Cova - Carvão | 60 - Pinhal do Souto - U          | 91 - S.Pedro das Águas - W          |
| 30 - Banjas - Sb, Au          | 61 - Maia - U                     | 92 - Sra. da Assunção - Feld.,Gz.   |
| 31 - Pejão - Carvão           | 62 - Nisa - U                     |                                     |

Figura 1.13 – Principais minas e depósitos minerais de Portugal Continental, (LOURENÇO *et al.*, 1992).

ÁREAS POTENCIAIS DE ALGUNS  
MINÉRIOS METÁLICOS

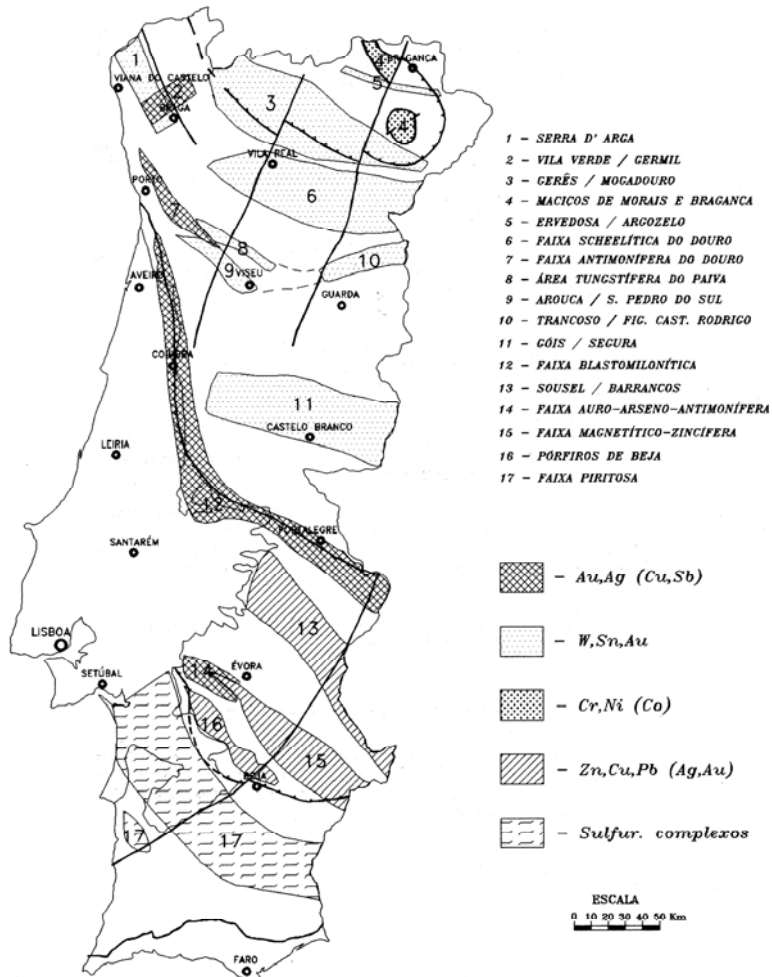


Figura 1.14 - Áreas potenciais de ocorrência de minérios metálicos,  
(LOURENÇO *et al.*, 1992).

A figura 1.14 apresenta algumas das principais áreas do país com potencial metalífero. Dentro destas, podemos referir como ocorrendo na bacia hidrográfica do rio Douro, as seguintes áreas metalogénicas: Faixa Gerez - Mogadouro, Faixa Ervedosa - Argozelo, Faixa Scheelítica do Douro (todas nas regiões do Minho e de Trás-os-Montes) e Faixa Trancoso - Figueira de Castelo Rodrigo, são áreas potenciais em W, Sn e Au; os Maciços de Morais e de Bragança, ricos em elementos como W, Sn, Pb, Ba, Sb, U, Au e Ag; Faixa Antimonífera do Douro com a associação característica de elementos Au, Ag, Cu e

Sb, prolonga-se até à região de Arouca onde interpenetra duas outras áreas, a Faixa Arouca - S. Pedro do Sul e a área tungstífera do rio Paiva. Fazem parte da bacia hidrográfica do rio Mondego as seguintes áreas metalogénicas: Faixa de Góis - Segura caracterizada pela associação W, Sn e Au; Faixa Blastomilonítica, caracterizada pela presença da associação de elementos Au, Ag (Cu, Sb), isto é, a mais favorável de todas as áreas metalíferas para a presença de mineralizações auríferas, em associação com metais básicos (LOURENÇO *et al.*, 1992). Fora da área das bacias hidrográficas dos rios Douro e Mondego, são de mencionar as áreas metalogenéticas designadas por: Serra de Arga e Faixa Vila Verde - Ponte da Barca, caracterizadas pela presença de W, Sn e Au e Bi (LOURENÇO *et al.*, 1992; NORONHA e RAMOS, 1992; REIS *et al.*, 2001); na ZOM destacam-se a Faixa Sousel - Barrancos, a Faixa Magnetítico-Zincífera e os pórfiros de Beja, caracterizados pela existência de Zn, Cu e Pb em associação com os metais nobres Au e Ag, onde se destacam as ocorrências mineiras de Algares e Enfermarias, ambas formadas por episódios vulcânicos de tipo intermédio a ácido, Balsa e Preguiça em calcários dolomíticos, para além da Faixa Auro-Arseno-Antimonífera de Montemor-o-Novo e que é caracterizada pela presença de Au e Ag em associação com Cu e Sb; na ZSP, domina a Faixa Piritosa, principal província metalogenética do país, onde se salientam mineralizações importantes como Lousal, Caveira, Aljustrel, São Domingos e Neves-Corvo (LOURENÇO *et al.*, 1992). A génese das enormes concentrações de sulfuretos polimetálicos existentes na Faixa Piritosa está provavelmente relacionada com a actividade vulcânica (GALOPIM DE CARVALHO, 2003).

Nos limites entre as ZOM e ZSP ocorrem vestígios de uma sequência ofiolítica, semelhante à dos maciços de Morais e Bragança na ZGT, mostrando que existem condições favoráveis a um enriquecimento preferencial nos elementos Ni, Co e Cr (MARTINS e BORRALHO, 1998; GALOPIM DE CARVALHO, 2003). Afiguram-se então como áreas potenciais o Maciço de Évora, os complexos básicos e ultrabásicos de Alter do Chão, Elvas e Campo Maior, e o Complexo Ofiolítico de Beja.

### **1.5. Os elementos químicos no ambiente**

Dados os objectivos pretendidos, impõe-se neste trabalho a utilização de valores de fundo geoquímico dos vários elementos no solo. Só mediante a utilização de tais valores,

se torna possível, por um lado a caracterização do solo em termos de excesso ou deficiência dos elementos químicos (nomeadamente os nutrientes para a vinha) e por outro lado, a identificação/separação da componente geogénica da componente antropogénica, em cada amostra de solo colhida.

Actualmente, a utilização destes valores de fundo, tabelados e apresentados em inúmeras referências bibliográficas, tem suscitado alguma polémica por razões diversas. Em primeiro lugar, sabemos que a poluição quer atmosférica quer nos solos, tanto exógena como a endógena, é actualmente um factor que actua em todos os locais do mundo, sem excepção. Será então actualmente possível colher amostras de solo, não perturbadas e não contaminadas, que verdadeiramente reflectam o substrato geológico que lhes deu origem?

Por outro lado, os valores designados na literatura por «world average» são frequentemente baseados em amostras isoladas ou num número pouco significativo de amostras (sem significado estatístico) que foram recolhidas em vários locais do mundo. Então podem apenas ser entendidos como intervalos de variação dos teores de cada elemento, para diferentes meios de amostragem (REIMANN and CARITAT, 1998), mas nunca como valores de fundo geoquímico.

Um outro aspecto importante concerne a metodologia utilizada. Para dois valores serem comparáveis, eles devem ser referentes ao mesmo horizonte de solo, à mesma fracção granulométrica e ao mesmo método analítico.

Por todas estas razões, e tendo consciência das dificuldades inerentes à obtenção de valores de fundo geoquímico, neste estudo foram utilizados sistematicamente os valores de fundo propostos por INÁCIO FERREIRA (2004), para solos portugueses. Para cada elemento químico, o valor indicado como de fundo geoquímico corresponde à mediana do conjunto de dados. Os valores utilizados referem-se a amostras de solos superficial, analisados na fracção <2 mm por decomposição em aqua régia e determinação por ICP-MS. Seguidamente apresentam-se os valores de fundo propostos para os elementos químicos estudados (INÁCIO FERREIRA, 2004) e uma breve caracterização dos mesmos (REIMANN and CARITAT, 1998).

## **Alumínio**

O alumínio é um metal leve, associado a todos os tipos de rocha, mas particularmente abundante em argilitos e xistos.

Os minerais de alumínio mais comuns são a gibsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), a silimanite ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ), o corindo ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e a caulinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), entrando também na composição química de minerais comuns como os feldspatos, as micas e os minerais de argila.

As fontes de introdução deste elemento no solo são essencialmente as poeiras atmosféricas, os fumos e poeiras libertados pelas fábricas de cimento e alguns insecticidas. O uso da cal na correcção do pH dos solos agrícolas é outra fonte importante de introdução do metal no solo.

Em condições de pH ácido, o alumínio é tóxico para as plantas. A análise do solo é o único meio diagnóstico existente para detectar tal toxicidade. Quando em excesso é também um inibidor do crescimento das plantas por bloquear a assimilação dos fosfatos (o fósforo é um macronutriente para as plantas, nomeadamente para as vinhas).

Nos solos superficiais portugueses, o valor de fundo geoquímico para o alumínio é de 1.84% (INÁCIO FERREIRA, 2004).

### **Arsénio**

O arsénio é um metalóide leve, associado a quase todos os tipos de rochas mas particularmente abundante nos granitos e granodioritos.

Os minerais de arsénio mais comuns são a arsenopirite ( $\text{FeSAs}$ ), realgar ( $\text{AsS}$ ), o auripigmento ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) e a arsenolite ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), mas o elemento entra na composição química de minerais como os feldspatos, magnetite, ilmenite, pirite, galena, esfarelite e apatite.

As fontes de introdução do arsénio no solo são a combustão de carvão, efluentes de suiniculturas e de aviários, assim como fertilizantes fosfatados, insecticidas e fungicidas (nomeadamente na vinha).

Nos solos superficiais portugueses, o valor de fundo geoquímico para o arsénio é de 11 mg/kg (INÁCIO FERREIRA, 2004).

### **Bário**

O bário é metal alcalino leve, presente em quase todos os tipos de rocha, mas particularmente abundante em granitóides e xistos.

Os minerais de bário mais comuns são a barite ( $\text{BaSO}_4$ ) e a witherite ( $\text{BaCO}_3$ ) mas este elemento entra igualmente na composição química de minerais comuns, como os feldspatos potássicos, as micas, apatite e calcite.

As fontes prováveis de introdução deste elemento no solo são as poeiras atmosféricas e a meteorização de minerais de bário. De um modo geral, as fontes geogénicas são mais importantes do que as fontes antropogénicas (indústria automóvel, metalurgia, etc). Este elemento é também utilizado em tratamento de esgotos.

Os compostos solúveis de bário são tóxicos para homens, animais e plantas.

Nos solos superficiais portugueses, o valor de fundo geoquímico para o bário é de 53 mg/kg (INÁCIO FERREIRA, 2004).

## **Boro**

O boro é um não-metal, presente em quase todos os tipos de rocha, mas particularmente abundante em ardósias e xistos.

Os minerais de boro mais comuns são o bórax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), a turmalina ((Na Ca) (Mg, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Al, Li)  $\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3 \text{Si}_6\text{O}_{18}\text{OH}_4$ ) e a colemanite ( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), mas este elemento entra igualmente na composição química de minerais comuns como os feldspatos e as micas.

As fontes prováveis de introdução deste elemento no solo são os «sprays» marinhos, a combustão do carvão, os efluentes urbanos e os fertilizantes.

Um solo é considerado como sendo deficitário em boro, para valores inferiores a 25 mg/kg (KILBY, 1998), estando excedentário neste elemento para valores superiores a 46 mg/kg (KILBY, 1998).

Nos solos superficiais portugueses, o valor de fundo geoquímico para o boro é de 2 mg/kg (INÁCIO FERREIRA, 2004).

## **Cálcio**

O cálcio é um metal alcalino leve, associado a todos os tipos de rocha mas particularmente abundante em calcários e dolomias.

Os minerais de cálcio mais comuns são a calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), o gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) a fluorite ( $\text{CaF}_2$ ), mas este elemento entra igualmente na composição química de minerais comuns como os carbonatos, os feldspatos, as anfíbolas e as piroxenas.

As fontes de introdução deste elemento no solo, são as poeiras atmosféricas (geogénicas e antropogénicas), os fertilizantes e a meteorização das rochas. O uso da cal para a correcção do pH dos solos agrícolas é outra fonte importante de introdução deste metal no solo. Um excesso do metal no solo pode afectar e diminuir a biodisponibilidade

do ferro. No entanto, o Ca é um nutriente das vinhas e como tal uma deficiência no elemento provoca a redução do crescimento das plantas. Para este nutriente, é considerado como valor crítico  $<0.50\%$  (Kilby, 1998), isto é, para valores abaixo deste limite o solo é deficiente em Ca e necessita correcção.

Nos solos superficiais portugueses, o valor de fundo geoquímico para o cálcio é de  $0.10\%$  (INÁCIO FERREIRA, 2004).

## **Chumbo**

O chumbo é um metal pesado, que está associado a todos os tipos de rocha, mas particularmente abundante em xistos e argilitos.

Os minerais de chumbo mais comuns são a galena ( $PbS$ ), anglesite ( $PbSO_4$ ), cerussite ( $PbCO_3$ ) mas o elemento entra na composição de minerais comuns como os feldspatos potássicos, as plagioclases, as micas, o zircão e a magnetite.

As fontes de introdução deste elemento no solo são a metalurgia do aço, as fábricas de baterias, os efluentes, a combustão de carvão, a incineração de resíduos e as poeiras geogénicas.

O chumbo é tolerado pelas plantas em níveis elevados, sendo geralmente pouco assimilado por grande parte dos legumes. A assimilação pelas plantas aumenta para valores de pH inferiores a 5.

Nos solos superficiais portugueses, o valor de fundo geoquímico para o chumbo é de  $21 \text{ mg/kg}$  (INÁCIO FERREIRA, 2004).

## **Cobalto**

O cobalto é um metal pesado, associado a todos os tipos de rocha, mas particularmente abundante em rochas ultramáficas.

Os minerais de cobalto típicos limitam-se à cobaltite ( $(Co,Fe)AsS$ ) mas este elemento entra na composição química de minerais comuns como as olivinas, piroxenas, anfíbulas, micas, granadas, pirite e esfalerite.

As fontes antropogénicas de introdução deste elemento no solo são, essencialmente, a actividade resultante da exploração e tratamento nas minas de níquel, prata, chumbo, cobre e ferro, a combustão de carvão, e os fertilizantes.

O excesso de Co nos solos resulta normalmente em deficiência de Fe e Cu, mas actualmente a deficiência de Co em solos agrícolas é um problema que tem vindo a



aumentar. Um solo é considerado deficiente em Co para valores  $<5$  mg/kg (REIMANN and CARITAT, 1998).

Nos solos superficiais portugueses, o valor de fundo geoquímico para o cobalto é de 8 mg/kg (INÁCIO FERREIRA, 2004).

## **Cobre**

O cobre é um metal pesado, associado a todos os tipos de rocha mas particularmente abundante em basaltos e gabros.

Os minerais de cobre mais comuns são a calcopirite ( $\text{CuFeS}_2$ ), bornite ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), calcosite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), malaquite ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ), covelite ( $\text{CuS}$ ), digenite ( $\text{Cu}_9\text{S}_5$ ), tetraedrite ( $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ) e o cobre nativo, mas este elemento entra igualmente na composição química de minerais comuns como as micas (biotite), as piroxenas, as anfíbolas e a magnetite.

As fontes de introdução deste elemento no solo, são a actividade resultante da exploração mineira, a indústria plástica, a metalurgia, a actividade agrícola, as poeiras geogénicas, a meteorização das rochas e a suinicultura.

Um excesso de Cu no solo pode provocar deficiência em Zn e vice-versa. Também um excesso em Mo pode provocar deficiência em Cu. Para as plantas, a deficiência ocorre para níveis  $<5$  mg Cu/kg no solo, que contudo conseguem tolerar teores muito elevados do metal no solo. Para a vinha, o excesso ocorre para teores  $> 28$  mg Cu/kg no solo (KILBY, 1998). Este é um oligoelemento essencial à vinha que, no entanto, quando em excesso provoca redução no crescimento e até mesmo a morte das vinhas atingidas. A toxicidade cúprica é favorecida pela acidez do solo. A análise do solo é o único meio diagnóstico existente para detectar tal toxicidade.

Nos solos superficiais portugueses, o valor de fundo geoquímico para o cobre é de 16 mg/kg (INÁCIO FERREIRA, 2004).

## **Crómio**

O crómio é um metalóide pesado, associado a todos os tipos de rocha mas particularmente abundante em rochas ultramáficas.

Os minerais de cobalto típicos são a cromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) e a crocoíte ( $\text{PbCrO}_4$ ) mas o elemento entra na composição química de minerais comuns como as piroxenas, anfíbolas, micas, granadas e espinelas.

As fontes de introdução deste elemento no solo são as poeiras geogénicas, a indústria química, a metalurgia, a electrometalurgia, os combustíveis fósseis, a incineração de resíduos e alguns fertilizantes fosfatados.

As plantas têm normalmente níveis de absorção de Cr muito baixos.

Nos solos superficiais portugueses, o valor de fundo geoquímico para o crómio é de 21 mg/kg (INÁCIO FERREIRA, 2004).

### **Estrôncio**

O estrôncio é um metal alcalino leve que está associado a todos os tipos de rocha mas é particularmente abundante nos calcários, gabros e basaltos.

Os minerais de estrôncio mais comuns são a estroncianite ( $\text{SrCO}_3$ ) e a celestite ( $\text{SrSO}_4$ ) mas o elemento entra na composição de minerais comuns como os feldspatos, as micas, o gesso, a calcite e a dolomite.

As fontes de introdução deste elemento no solo são a meteorização, as poeiras geogénicas e o spray marinho.

Nos solos superficiais portugueses, o valor de fundo geoquímico para o estrôncio é de 10 mg/kg (INÁCIO FERREIRA, 2004).

### **Ferro**

O ferro é um metal pesado, associado a todos os tipos de rocha mas particularmente abundante em rochas ultramáficas e máficas.

Os minerais típicos do ferro são a magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), goetite/limonite ( $\text{FeO.OH}$ ), siderite ( $\text{FeCO}_3$ ), pirite ( $\text{FeS}_2$ ), entrando também na composição química de minerais comuns tais como a olivina, as piroxenas, as anfíbolas, as micas e as granadas.

As fontes de introdução deste elemento no solo são a meteorização das rochas, as poeiras geogénicas e a indústria do ferro e do aço.

O crescimento das plantas é sensível às alterações do solo no que respeita à disponibilidade neste elemento, acrescido do facto desse fenómeno estar dependente do pH, da concentração em fosfatos e em certos metais, entre os quais o cobalto. Algumas plantas têm a capacidade de reduzir o ferro nos solos, se tal for necessário (feijão, pêra, batata e tomate). O ferro é um elemento essencial à respiração das plantas e a deficiência no elemento é conhecida como clorose férrica. Esta deficiência encontra-se normalmente

associada a solos calcários. Condições climáticas frias e húmidas favorecem a clorose, existindo no entanto castas mais sensíveis. As plantas mais velhas são normalmente mais resistentes à clorose. Para além da análise do solo, a análise foliar permite diagnosticar o problema. Um solo é considerado deficiente em Fe para valores <50 mg/kg (KILBY, 1998).

Nos solos superficiais portugueses, o valor de fundo geoquímico para o ferro é de 2.74% (INÁCIO FERREIRA, 2004).

### **Fósforo**

O fósforo é um não-metal leve, que está associado a todos os tipos de rocha mas particularmente abundante em basaltos e em gabros.

Os minerais de fósforo mais comuns são a apatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4\text{CO}_3)_3(\text{F,OH,Cl})$ ), monazite  $((\text{Ce,La,Nd,Th,Sm})(\text{PO}_4\text{SiO}_4))$  e o xenótimo ( $\text{YPO}_4$ ), além de entrar na composição de minerais comuns como olivinas, granadas, piroxenas, anfíbulas, micas e feldspatos.

As fontes de introdução deste elemento no solo são a agricultura, as águas residuais e as poeiras geogénicas.

A assimilação de fósforo pelas plantas pode causar uma deficiência deste elemento no solo. Apesar de ser essencial ao metabolismo energético, as vinhas em particular têm necessidades relativamente baixas em fósforo. Um solo é considerado deficiente em P para a vinha para valores <0.10 % (KILBY, 1998).

Nos solos superficiais portugueses, o valor de fundo geoquímico para o fósforo é de 380 mg/kg (INÁCIO FERREIRA, 2004).

### **Lantânio**

O lantânio é um metal pesado do grupo das terras raras, associado a todos os tipos de rocha, mas particularmente abundante em granitos e granodioritos.

Os minerais de lantânio mais comuns são a monazite  $((\text{Ce, La, Nd, Th})(\text{PO}_4\text{SiO}_4))$ , bastnaesite  $((\text{Ce, La, Y})\text{CO}_3\text{F})$ , cerite  $(\text{Ce, La})_9(\text{Mg, Fe})\text{Si}_7(\text{O, OH, F})_{28}$  e a alanite  $((\text{Ca, Ce, La, Y})_2(\text{Al, Fe})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH}))$ , entrando este elemento na composição química de minerais comuns tais como a biotite, apatite, piroxenas, feldspatos e o zircão.

As fontes de introdução deste elemento no solo são as poeiras geogénicas, a mineração e processamento das rochas alcalinas. De um modo geral, as fontes geogénicas são mais importantes do que as fontes antropogénicas.

Nos solos superficiais portugueses, o valor de fundo geoquímico para o lantânio é de 25 mg/kg (INÁCIO FERREIRA, 2004).

### **Magnésio**

O magnésio é um metal alcalino leve, associado a todos os tipos de rocha mas particularmente abundante em rochas ultramáficas.

Os minerais de magnésio mais comuns são a forsterite (uma olivina,  $Mg_2SiO_4$ ), o piropo (uma granada,  $Mg_2Al_2(SiO_4)_3$ ), a enstatite (uma piroxena,  $Mg_3Si_2O_6$ ), a tremolite (uma anfíbola,  $Ca_2Mg_5(Si_8O_{22})(OH)_2$ ), a flogopite (uma mica,  $KMg_3Si_3AlO_{10}(OH)_2$ ), a magnesite ( $MgCO_3$ ) e a dolomite ( $(Ca,Mg)CO_3$ ).

As fontes de introdução deste elemento no solo são a meteorização das rochas, as poeiras atmosféricas, o “spray marinho” e os fertilizantes. De uma maneira geral, as fontes geogénicas são mais importantes do que as fontes antropogénicas. Alguns fertilizantes utilizados na agricultura são compostos por magnésio.

Nas plantas, o magnésio desempenha um papel importante no processo fotossintético, existindo plantas que concentram este elemento como é o caso das nozes. Solos deficientes em Mg levam a clorose nas plantas, e mesmo substratos rochosos ricos em Mg podem originar solos pobres no elemento dada a sua elevada mobilidade. A baixa acidez do solo, o excesso em potássio ou solos calcários induzem a deficiência em Mg. Também o clima é um factor importante, e anos de forte precipitação atmosférica induzem a deficiências de Mg. As plantas mais novas são normalmente menos resistentes à deficiência magnesiana. Para além da análise do solo, a análise foliar permite diagnosticar o problema. Um solo é considerado deficiente em Mg para valores  $<0.20\%$  (KILBY, 1998).

Nos solos superficiais portugueses, o valor de fundo geoquímico para o magnésio é de 0.29% (INÁCIO FERREIRA, 2004).

### **Manganês**

O manganês é um metal pesado, associado a todos os tipos de rocha mas particularmente abundante em rochas máficas e ultramáficas.

Os minerais de manganês mais comuns são a pirolusite ( $MnO_2$ ), a manganite ( $MnO(OH)$ ), a rodocrosite ( $MnCO_3$ ), a psilomelana ( $BaMn_9O_{18} \cdot 2H_2O$ ) e a criptomelana

( $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ ), mas o elemento entra também na composição de minerais comuns como as granadas, as olivinas, as piroxenas, as anfíbolas, as micas, a calcite e a dolomite.

As fontes de introdução deste elemento no solo são a meteorização das rochas, as poeiras atmosféricas, a agricultura, o tráfico automóvel, a exploração mineira e as metalurgias. Geralmente as fontes geogénicas são mais importantes do que as fontes antropogénicas.

Algumas plantas têm a capacidade de acumular este elemento (nozes, legumes, chá) sendo a sua deficiência um factor inibidor do seu crescimento. Esta deficiência é mais usual em solos calcários, ou em solos com concentrações excessivas em ferro. Para além da análise do solo, também a análise foliar permite diagnosticar o problema. Um solo é considerado deficiente em Mn para valores  $< 20 \text{ mg/kg}$ . No entanto, quando assimilado em excesso o Mn pode causar toxicidade. Uma acentuada acidez do solo pode proporcionar o aparecimento de formas solúveis de Mn e assim aumentar o risco de toxicidade. Para a vinha, um solo diz-se excedente em Mn para valores  $> 352 \text{ mg/kg}$  (KILBY, 1998).

Nos solos superficiais portugueses, o valor de fundo geoquímico para o manganês é de  $393.5 \text{ mg/kg}$  (INÁCIO FERREIRA, 2004).

## **Mercurio**

O mercúrio é um metal pesado líquido, associado a vários tipos de rocha mas particularmente abundante em argilitos e em xistos.

Os minerais de mercúrio mais comuns são o cinábrio ( $\text{HgS}$ ) e o mercúrio nativo, mas o elemento entra na composição química de minerais comuns como anfíbolas, esfena, esfarelite, tetraedrite e outros sulfuretos e sulfossais.

As fontes de introdução deste elemento no solo são as poeiras atmosféricas, o “spray” marinho, as poeiras vulcânicas, os detonadores utilizados em engenharia mineira, os combustíveis fósseis, a indústria química, a produção de lâmpadas eléctricas e os efluentes de águas residuais.

Nos solos superficiais portugueses, o valor de fundo geoquímico para o mercúrio é de  $50 \text{ }\mu\text{g/kg}$  (INÁCIO FERREIRA, 2004).

## Níquel

O níquel é um metal pesado, que está associado a todos os tipos de rocha mas particularmente abundante em rochas ultramáficas.

Os minerais de níquel mais comuns são a niquelina (NiAs), gersdorffite (NiAsS), a pentlandite ((Fe, Ni)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>), mas este elemento entra na composição de minerais comuns como olivinas, piroxenas, anfíbolas, micas, granadas, pirite e a calcopirite.

As fontes de introdução deste elemento no solo são a metalurgia do aço, a indústria química, a refinaria de petróleo, lixeiras e incineradoras, tráfico automóvel, a combustão de fuel, a meteorização, a poeira geogénica e os vulcões.

Níveis elevados de Ni no solo podem provocar problemas no crescimento das plantas. A utilização de fertilizantes fosfatados pode aumentar a biodisponibilidade do Ni nos solos, mas de forma inversa, a calagem e a utilização de fertilizantes potássicos reduz a biodisponibilidade do elemento.

Nos solos superficiais portugueses, o valor de fundo geoquímico para o níquel é de 16 mg/kg (INÁCIO FERREIRA, 2004).

## Potássio

O potássio é um metal alcalino leve, associado a todos os tipos de rocha mas particularmente abundante em granitóides e xistos.

O mineral de potássio mais comum é a silvite (KCl) mas este elemento entra na composição química de minerais comuns como os feldspatos potássicos e as micas.

As fontes de introdução deste elemento no solo, são os fertilizantes, a indústria química, as pirotecnias e as ligas metálicas.

O potássio é um elemento indispensável à vinha, com funções importantes no metabolismo da planta, na parte respiratória e como activador de inúmeras reacções enzimáticas. As necessidades elevadas da vinha neste elemento tornam a sua carência um dos problemas mais comuns da vinha, excepto em regiões onde os solos são naturalmente ricos em potássio. Para este nutriente, é considerado como valor crítico <1.00%, isto é, para valores abaixo deste limite o solo é deficiente em K e necessita de correcção (KILBY, 1998).

Nos solos superficiais portugueses, o valor de fundo geoquímico para o potássio é de 0.15% (INÁCIO FERREIRA, 2004).

## **Titânio**

O titânio é um metal pesado, associado a todos os tipos de rocha mas particularmente abundante nos gabros e nos basaltos.

O mineral de titânio mais comuns são ilmenite ( $\text{FeTiO}_3$ ), o rútilo ( $\text{TiO}_2$ ) e a esfena ( $\text{CaTiSiO}_5$ ), mas este elemento entra também na composição química de minerais comuns como as piroxenas, anfíbolas, micas e as granadas.

As fontes de introdução deste elemento no solo, são as poeiras geogénicas que são a principal fonte deste elemento no ambiente.

Nos solos superficiais portugueses, o valor de fundo geoquímico para o titânio é de 200 mg/kg (INÁCIO FERREIRA, 2004).

## **Tório**

O tório é um metal pesado do grupo dos actínídeos que está associado a todos os tipos de rocha, mas é particularmente abundante nos granitos e granodioritos.

Os minerais de tório mais comuns são torite ( $\text{ThSiO}_4$ ), monazite ((Ce, La, Nd, Th)( $\text{PO}_4$ ,  $\text{SiO}_4$ )) e torianite ( $\text{ThO}_2$ ), entrando também na composição de minerais comuns como o zircão, esfena, epídoto, alanite, xenotime e na uraninite.

As fontes de introdução deste elemento no solo são essencialmente os fertilizantes fosfatados, a mineração do urânio e o seu processamento, a combustão do carvão e as poeiras geogénicas.

Nos solos superficiais portugueses, o valor de fundo geoquímico para o tório é de 5 mg/kg (INÁCIO FERREIRA, 2004).

## **Tungsténio**

O tungsténio é um metalóide pesado que está associado a todos os tipos de rocha, mas é particularmente abundante nas ardósias e nos xistos.

Os minerais de tungsténio mais comuns são a scheelite ( $\text{CaWO}_4$ ) e a volframite ((Fe, Mn) $\text{WO}_4$ ), entrando também na composição de minerais comuns como a moscovite, nos minerais de nióbio e tântalo, na “powellite” e nos óxidos de manganês.

As fontes de introdução deste elemento no solo são a actividade mineira do tungsténio e a indústria do aço, sendo consideradas as fontes geogénicas mais importantes do que as fontes antropogénicas.

Nos solos superficiais portugueses, o valor de fundo geoquímico para o tungsténio é de 1 mg/kg (INÁCIO FERREIRA, 2004).

### **Vanádio**

O vanádio é um metalóide pesado que está associado a todos os tipos de rocha, mas é particularmente abundante nos gabros e basaltos.

Os minerais de vanádio mais comuns são a carnotite ( $(K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O)$ ), a vanadinite ( $Pb_5(VO_4)_3Cl$ ) e a magnetite vanadífera ( $(Fe,V)_3O_4$ ) mas o elemento entra na composição de minerais comuns como as piroxenas, as anfíbolas, as micas, a apatite, a magnetite, a esfena e o rútilo.

As fontes de introdução deste elemento no solo são a combustão de carvão e de petróleo, a produção de aço, o tráfico automóvel, as poeiras geogénicas e a meteorização.

Nos solos superficiais portugueses, o valor de fundo geoquímico para o vanádio é de 27 mg/kg (INÁCIO FERREIRA, 2004).

### **Zinco**

O zinco é um metal pesado que está associado a todos os tipos de rocha mas é particularmente importante nos gabros, basaltos, argilitos e xistos.

Os minerais de zinco mais comuns são a esfalerite ( $ZnS$ ), a smithsonite ( $ZnSO_4$ ) e a zincite ( $ZnO$ ) apesar de entrar este elemento na composição de minerais comuns tais como as piroxenas, as anfíbolas, as micas, as granadas e a magnetite.

As fontes de introdução deste elemento no solo são as fundições, o tráfico automóvel por desgaste dos pneus, as águas residuais, os efluentes urbanos e as poeiras geogénicas. Em relação aos fertilizantes, são utilizados os de sulfato de zinco hidratado, de óxido de zinco e de zinco - EDTA, podendo também existir em elevadas concentrações em alguns fertilizantes fosfatados, o que torna os fertilizantes uma importante fonte de introdução deste elemento no solo.

A assimilação de Zn pelas plantas pode afectar o seu crescimento e teores superiores a 368 mg/kg de Pb no solo podem provocar uma acentuada inibição do crescimento. Por outro lado, um solo é considerado deficiente em zinco para valores <15 mg/kg (KILBY, 1998).

Nos solos superficiais portugueses, o valor de fundo geoquímico para o zinco é de 54.5 mg/kg (INÁCIO FERREIRA, 2004).





## Capítulo 2 - METODOLOGIAS

### 2.1. Amostragem de solos

As amostras de solos foram colhidas a norte do rio Tejo com base nas cartas topográficas dos Serviços Cartográficos do Exército, na escala 1 / 25 000 e das cartas do Instituto Geográfico e Cadastral, na escala 1 / 50 000.

A densidade da amostragem inicial foi de 1/100 km<sup>2</sup> passando depois para 1/225 Km<sup>2</sup>, como indicado por BJÖRKLUND (1993).

A selecção dos pontos de amostragem foi efectuada de forma a evitar locais com evidente acção antropogénica, dado que este trabalho tem como objectivo a cartografia da componente natural do solo, isto é, obter apenas o que é geogénico.

Em cada ponto de amostragem, foi colhida uma amostra de solo de cobertura (primeiros 15 - 30 cm do perfil de solo) «*top-soil*», após remoção do coberto vegetal. A selecção do horizonte superficial do solo como horizonte de amostragem deveu-se ao facto de ser o único que permitia uma homogeneização de critérios, dada a grande área amostrada, com diferentes tipos de solo e perfis verticais heterogeneamente desenvolvidos.

Para garantir a representatividade em cada local de amostragem colheram-se amostras compósitas (amostras colhidas em 5 pontos, definindo um círculo com base num primeiro que lhe é central e em 4 pontos equidistantes, com espaçamento de 10 metros a partir do centro), complementadas pela colheita aleatória de 22 amostras em duplicado (5 - 10% do número total de amostras como indicado por THOMPSON, 1983), tal como vem indicado na figura 2.1.

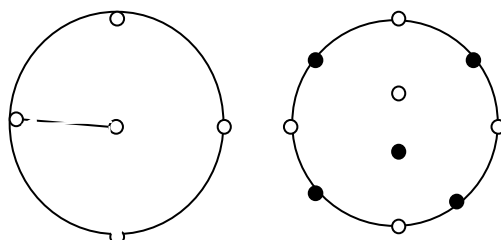


Figura 2.1-Esquema representativo dos pontos de amostragem num local de colheita de amostras de solo. (A figura da esquerda = amostra normal e a da direita = amostra duplicada; o espaçamento vem indicado pelo raio da circunferência)

A figura 2.2 apresenta a carta de amostragem de solos. Colheram-se 221 amostras, das quais 109 se localizam na bacia hidrográfica do rio Douro e 21 na bacia hidrográfica do rio Mondego. Em cada local de amostragem, foram registadas as características específicas do local, tais como:

- a) localização geográfica
- b) substrato geológico
- c) natureza da cobertura vegetal
- d) aspecto, cor e espessura relativa dos horizontes de solo
- e) posição da zona de amostragem em relação ao declive do terreno (cume, encosta ou zona baixa )
- f) indicação das amostras tomadas em duplicado
- g) indícios na zona de sinais de actividade antropogénica, tais como por exemplo: remeximento de solos superficiais ou sinais de fogos recentes.

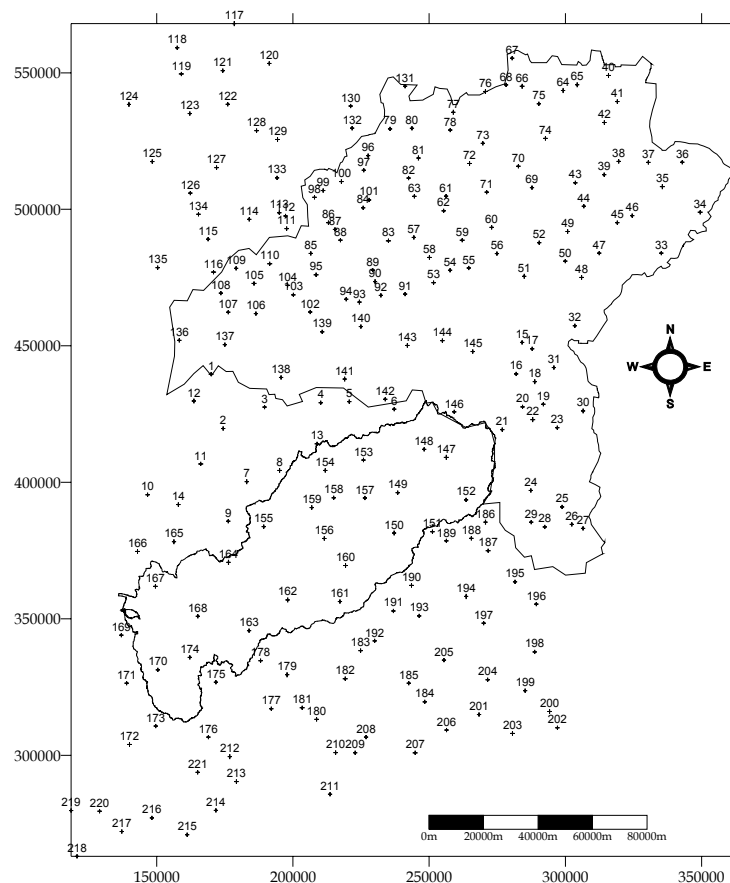


Figura 2.2 - Carta de amostragem dos solos a norte do rio Tejo, com a delimitação das bacias hidrográficas dos rios Douro e Mondego.

As amostras de solo foram colhidas com uma pá de aço e guardadas em sacos de plástico selados.

## 2.2. Preparação física das amostras do solo

As amostras foram secas em estufa a temperaturas entre os 35 e os 40°C e posteriormente preparadas para a fase de peneiramento. Cada amostra foi desagregada e homogeneizada, passando então por um primeiro crivo de malha 2 mm e seguidamente por outro de malha igual a 180 µm. Depois de peneirado o material foi misturado de modo homogéneo. No quarteamento a amostra total foi dividida em duas fracções idênticas; uma fracção de 100 g foi para arquivo e uma outra fracção de 5 a 10 g foi retida para análise química. A figura 2.3 esquematiza as diversas fases da preparação física.

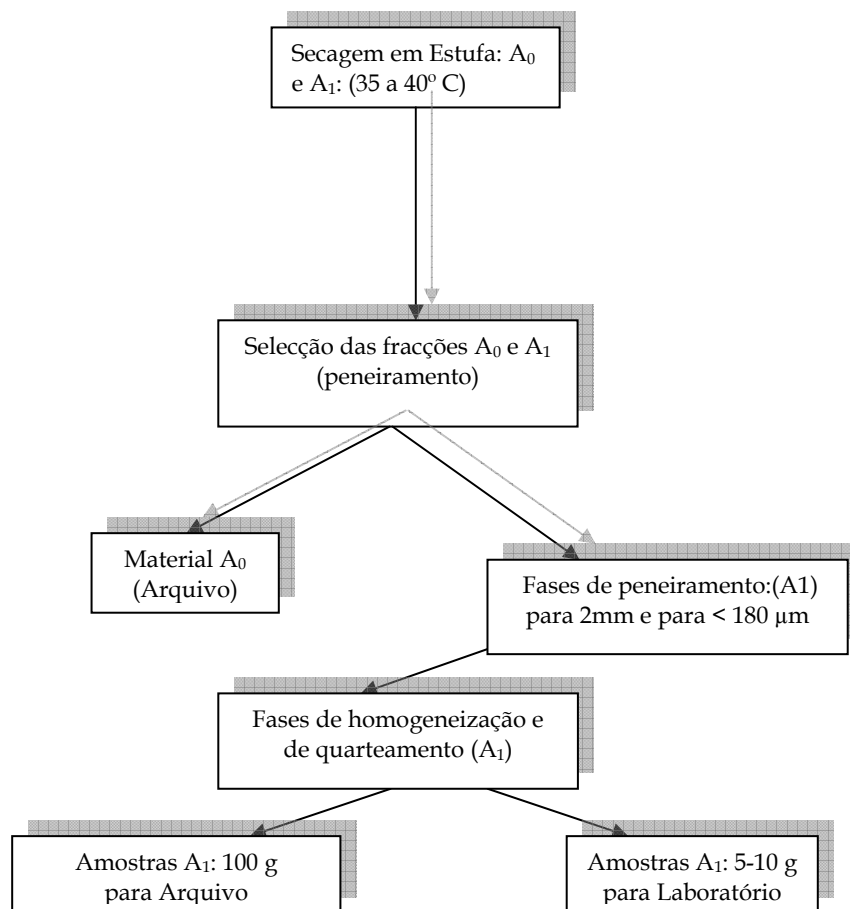


Figura 2.3 - Fluxograma das fases de preparação física das amostras de solo (para os horizontes de solo A<sub>0</sub> e A<sub>1</sub> respectivamente).

### **2.3. Métodos de análise química**

A amostra de solo foi digerida em água-régia a quente (95°C) e posteriormente analisada por ICP-ES Optima para os elementos Ag, Al, As, Au, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sr, Th, Ti, Tl, U, V, W e Zn, num laboratório comercial (ACME Analytical Laboratory ISSO-9002 Accredited.Co, Canadá). Foram também analisadas as amostras duplicadas e réplicas dos duplicados para garantir a reprodutibilidade analítica.

### **2.4. Métodos de análise de dados, modelação espacial e geoestatística**

#### *2.4.1. Análise em Componentes Principais*

A análise em componentes principais (ACP) é um método de análise factorial (BENZÉCRI, 1980; DAVIS, 1986) que pretende essencialmente, por um lado reduzir a dimensão do quadro de dados inicial, mas também identificar relações significativas existentes entre as variáveis. A ACP envolve um procedimento matemático que transforma um número de variáveis possivelmente correlacionadas noutro (menor) número de variáveis não correlacionadas, chamadas de *componentes principais* (ou factores). O primeiro factor explica a maior variabilidade possível dos dados (variância explicada) e cada factor sucessivo explica a variabilidade restante que é possível explicar. A ACP é efectuada sobre uma matriz quadrada simétrica, a matriz de correlação, o que significa que o quadro inicial de dados é transformado (dados standardizados). Os eixos factoriais são obtidos à custa dos valores próprios da matriz de correlação. Os valores próprios associados medem a importância de cada factor. O vector próprio associado ao maior valor próprio tem a mesma direcção do primeiro factor (componente principal). O vector próprio associado ao segundo maior valor próprio determina a direcção do segundo componente principal. A soma dos valores próprios é igual ao traço da matriz quadrada e o número máximo de vectores próprios é igual ao número de colunas (ou linhas) da matriz.

#### 2.4.2. *Análise de Correspondências Múltiplas*

A análise de correspondências múltiplas (ACM) é tal como a ACP, um método descritivo de análise de dados (BENZÉCRI, 1980; DAVIS, 1986), mas aplicado a variáveis categóricas. Tal como a ACP, pretende por um lado reduzir a dimensão do quadro de dados inicial, mas também explorar a estrutura das variáveis categóricas que compõem o quadro de partida, que no caso da ACM é um quadro de Burt. Esta técnica define uma medida de distância entre cada dois pontos, sendo os pontos os valores (categorias) das variáveis discretas. Dado que a distância é uma medida de associação, a matriz de distância pode ser submetida a uma ACP, da mesma forma que a matriz de correlações pode ser submetida a uma análise factorial convencional. Assim, a ACM extrai factores, através da diagonalização da matriz distância, que medem a associação entre as variáveis categóricas. Essa associação pode ser visualizada graficamente pela projecção dos pontos (categorias) ao longo dos eixos factoriais (GARCIA PEREIRA e SOUSA, 2001).

#### 2.4.3. *Variável Indicatriz*

Para um dado valor de corte  $z$ , qualquer variável regionalizada  $Z(x)$ , em que  $x$  representa um vector de coordenadas, pode ser transformada numa variável indicatriz  $I_z(x)$

$$I_z(x) = \begin{cases} 1 & \text{if } Z(x) < z \\ 0 & \text{if } Z(x) \geq z \end{cases} \quad (1)$$

Cada valor de corte  $z$  utilizado resultará numa variável indicatriz.

A abordagem utilizada neste trabalho envolveu a transformação das variáveis geoquímicas em variáveis indicatriz. O objectivo de avaliar a componente natural do solo na sua maior ou menor aptidão para o cultivo da vinha, impôs a utilização de vários valores de corte, valores esses de referência e citados na bibliografia (INÁCIO FERREIRA, 2004; SWARTJES, 1999; KILBY, 1998; REIMANN AND CARITAT, 1998), que definissem intervalos de concentração no elemento químico indicadores de carência, normalidade ou toxicidade para a vinha.

Desta forma, para as variáveis geoquímicas relevantes, cada indivíduo  $Z(x)$  foi codificado numa série de K valores indicando se o valor de corte é ou não excedido (variáveis indicatriz).

#### 2.4.4. Variografia

A variografia permite a descrição da distribuição espacial dum qualquer atributo contínuo  $Z$  (ou uma variável indicatriz  $I_z$ ), seja este uma concentração poluente dum elemento químico ou uma concentração anómala de um corpo mineralizado com interesse económico. Seja um conjunto de dados para a variável  $Z$  em  $n$  locais  $x_i$ , ( $Z(x_i)$ ,  $i=1, 2, \dots, n$ ), o variograma  $\gamma^*(h)$  mede a dissimilaridade média entre dados separados duma distância  $h$ , segundo um vector  $h$  (GOOVAERTS, 1999),

$$\gamma_z^*(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [Z(x_i) - Z(x_i + h)]^2 \quad (2)$$

onde  $N(h)$  é o número de pares de pontos à distância  $h$ .

Para  $I_z$ , o variograma será,

$$\gamma_I^*(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{j=1}^{N(h)} [I(x_j) - I(x_j + h)]^2 \quad (3)$$

O variograma pode ser calculado para diferentes direcções de  $h$ , permitindo conhecer a variação da variável  $Z(x)$ , ou  $I_z(x)$ , em várias direcções do espaço.

#### 2.4.5. Krigagem normal

O principal atractivo na geoestatística para as ciências da terra, é normalmente a possibilidade de estimar e cartografar os atributos geoquímicos do solo em locais não amostrados (FERREIRA DA SILVA *et al.*, 2004; REIS *et al.*, 2003), assumindo que esses

atributos não variam da mesma forma para todas as direcções do espaço, dependendo fortemente da sua localização (conceito de variável regionalizada).

Os estimadores lineares de krigagem, onde se inclui a krigagem normal (ou krigagem ordinária), foram desenvolvidos (MATHERON, 1965) para resolver problemas de estimação do valor médio duma variável regionalizada num domínio específico.

Para a estimação da variável  $Z$ , para  $n$  locais  $x_i$ ,  $\{Z(x_i) = 1, 2, \dots, n\}$ , o estimador  $Z^*(x)$  é definido como (ISAAKS and SRIVASTAVA, 1989; GOOVAERTS, 1999):

$$Z^*(x) = \sum_{i=1}^n \lambda_i Z(x_i) \quad (4)$$

onde  $\lambda_i$  resulta do sistema de equações,

$$\begin{cases} \sum_j^n \lambda_j \bar{\gamma}(x_i, x_j) + \mu = \bar{\gamma}(x_i, x) , \quad i = 1, \dots, n \\ \sum_j^n \lambda_j = 1 \end{cases} \quad (5)$$

sendo  $\bar{\gamma}$  o modelo teórico do variograma da variável  $Z$  (ajustado aos variogramas experimentais).

#### 2.4.6. Krigagem da indicatriz

Para  $I_z$ , o estimador  $I^*(x)$  é definido como

$$I^*(x) = \sum_{j=1}^n \lambda_j(x) I(x_j) \quad (6)$$

onde  $\lambda_j$  resulta da equação (5) e  $\gamma(h)$  é agora o modelo teórico para o variograma da variável  $I_z$ .





## Capítulo 3 \_ ANÁLISE DE DADOS

### 3.1 Estatística descritiva univariada

O tratamento estatístico começou com uma análise exploratória dos dados geoquímicos, tendo sido calculado uma série de parâmetros estatísticos que pretendem a caracterização das populações de dados. Neste trabalho, colheram-se 221 amostras de solo, das quais 109 se localizam na bacia hidrográfica do rio Douro e 21 na bacia hidrográfica do rio Mondego.

O objectivo primário deste trabalho consiste na aplicação de métodos de análise de dados e da geoestatística para a caracterização geoquímica dos solos das bacias hidrográficas dos rios Douro e Mondego. No entanto, a baixa densidade de amostragem utilizada, que resultou num pequeno número de amostras de solo colhidas na bacia do Mondego, inviabilizaria a utilização da maior parte das técnicas estatísticas pretendidas, técnicas essas concebidas para o tratamento de tabelas de dados de grandes dimensões, exemplo da Análise em Componentes Principais. Desta forma, nalguns procedimentos de análise de dados utilizaram-se as 221 amostras colhidas a norte do rio Tejo. Por este motivo se apresenta a análise exploratória dos dados referentes a essas 221 amostras.

No entanto, como no trabalho se pretende a caracterização dos solos da bacia hidrográfica do rio Douro e da bacia hidrográfica do rio Mondego, optou-se por fazer também uma caracterização dos dados referentes apenas a cada uma das bacias (109 no rio Douro e 21 no rio Mondego). Pretende-se com esta caracterização fornecer informação adicional que pode ser de alguma utilidade na interpretação dos resultados, nomeadamente na cartografia de teores para cada uma das bacias, uma vez que as gamas de teores para os elementos químicos analisados são por vezes consideravelmente diferentes entre bacias.

#### *3.1.1 Solos a norte do rio Tejo*

A matriz inicial de dados era composta por 221 amostras e 32 variáveis. O quadro 3.1 apresenta alguns parâmetros estatísticos calculados nesta matriz de dados.

Quadro 3.1 - Parâmetros estatísticos das 32 variáveis determinadas nos solos colhidos a Norte do Rio Tejo.

ID	Média	Mediana	Mín.	1ºQ	3ºQ	Máx.	Variância	Dv. Pd.	Coef. Ass.
Mo	1	1	1	1	1	7	0.30	1	9
Cu	21	16	1	9	26	120	370	19	3
Pb	27	24	4	19	31	171	240	16	5
Zn	66	65	5	46	79	344	1540	39	3
Ag	0.10	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.004	0.10	3
Ni	22	15	2	6	31	539	1470	38	11
Co	10	7	1	4	14	55	60	8	2
Mn	401	267	5	134	482	3372	211360	460	4
Fe	2.77	2.82	0.41	1.89	3.58	6.49	1.40	1.20	0.20
As	25	17	2	11	26	324	1125	34	5
U	5	5	5	5	5	15	2	1	6
Au	2	2	2	2	2	2	0	0	N/A
Th	10	7	2	4	13	87	103	10	3
Sr	13	9	3	6	15	217	310	18	8
Cd	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	1.6	0.02	0.10	7
Sb	3	2	2	2	3	7	1	1	2
Bi	2	2	2	2	2	5	0.40	1	2
V	31	25	4	16	37	179	540	23	3
Ca	0.38	0.06	0.01	0.02	0.19	20.99	4	2	9
P	0.056	0.044	0.003	0.030	0.068	0.228	0	0.04	2
La	37	32	2	23	45	155	460	22	2
Cr	25	20	2	10	30	243	690	26	4
Mg	0.40	0.28	0.01	0.15	0.46	3.05	0.20	0.40	3
Ba	55	46	6	27	68	290	1610	40	2
Ti	0.06	0.04	0.01	0.01	0.10	0.28	0	0.10	1
B	3	2	2	2	3	23	6	2	6
Al	2.57	2.20	0.21	1.56	3.03	9.30	3	2	2
Na	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	0	0.01	6
K	0.30	0.20	0.02	0.10	0.38	1.52	0.10	0.30	2
W	2	1	1	1	2	40	12	3	8
Tl	5	5	5	5	5	7	0.02	0.10	15
Hg	59	55	5	35	75	285	1300	36	2

1ºQ - 1º quartil; Mín. - mínimo; 3ºQ - 3º Quartil; Máx. - máximo; Dv Pd - desvio-padrão; Coef. Ass. - coeficiente de assimetria; valores de Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, La, Cr, Ba, B, W e Tl expressos em ppm, valores de Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P e Ti expressos em %, valores de Hg expressos em ppb, N/A - valor não atribuído.

A análise do quadro 3.1 permitiu tirar algumas conclusões acerca dos dados. Elementos como Mo, Ag, U, Au, Cd, Sb, Bi, Na e Tl apresentarem valores consistentemente abaixo do limite de detecção do método analítico utilizado pelo que, estes elementos químicos foram retirados da matriz inicial dos dados e não entraram no estudo estatístico. Alguns elementos apresentam uma forte assimetria positiva, conferida pela presença de “outliers” como se pode facilmente constatar nas figuras 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5 que apresentam, respectivamente, os diagramas de extremos e quartis e os histogramas calculados para cada uma das variáveis em estudo.

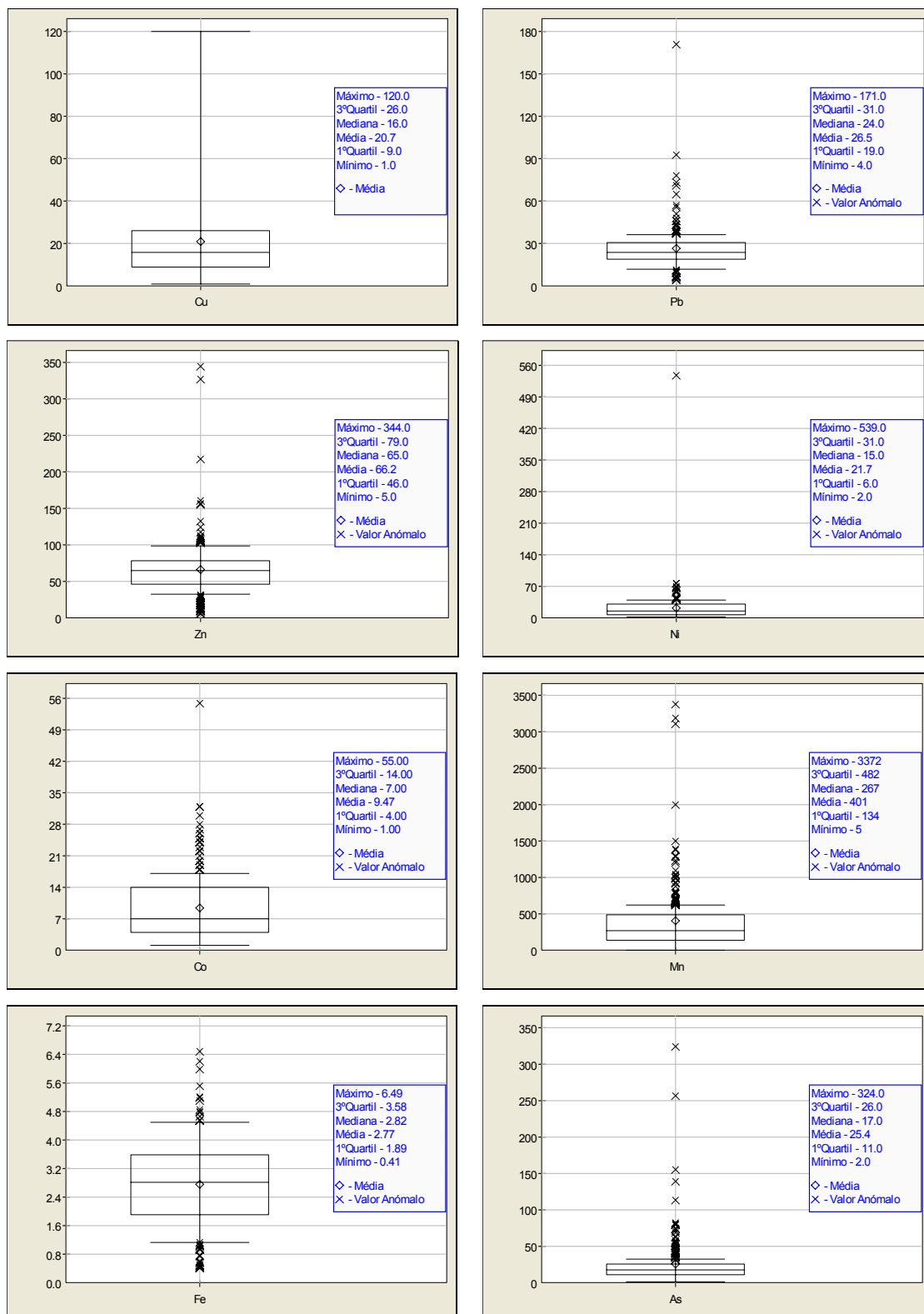


Figura 3.1 - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mn, Fe e As para os solos a norte do rio Tejo. Todos os elementos estão expressos em ppm com excepção do Fe que está expresso em %.

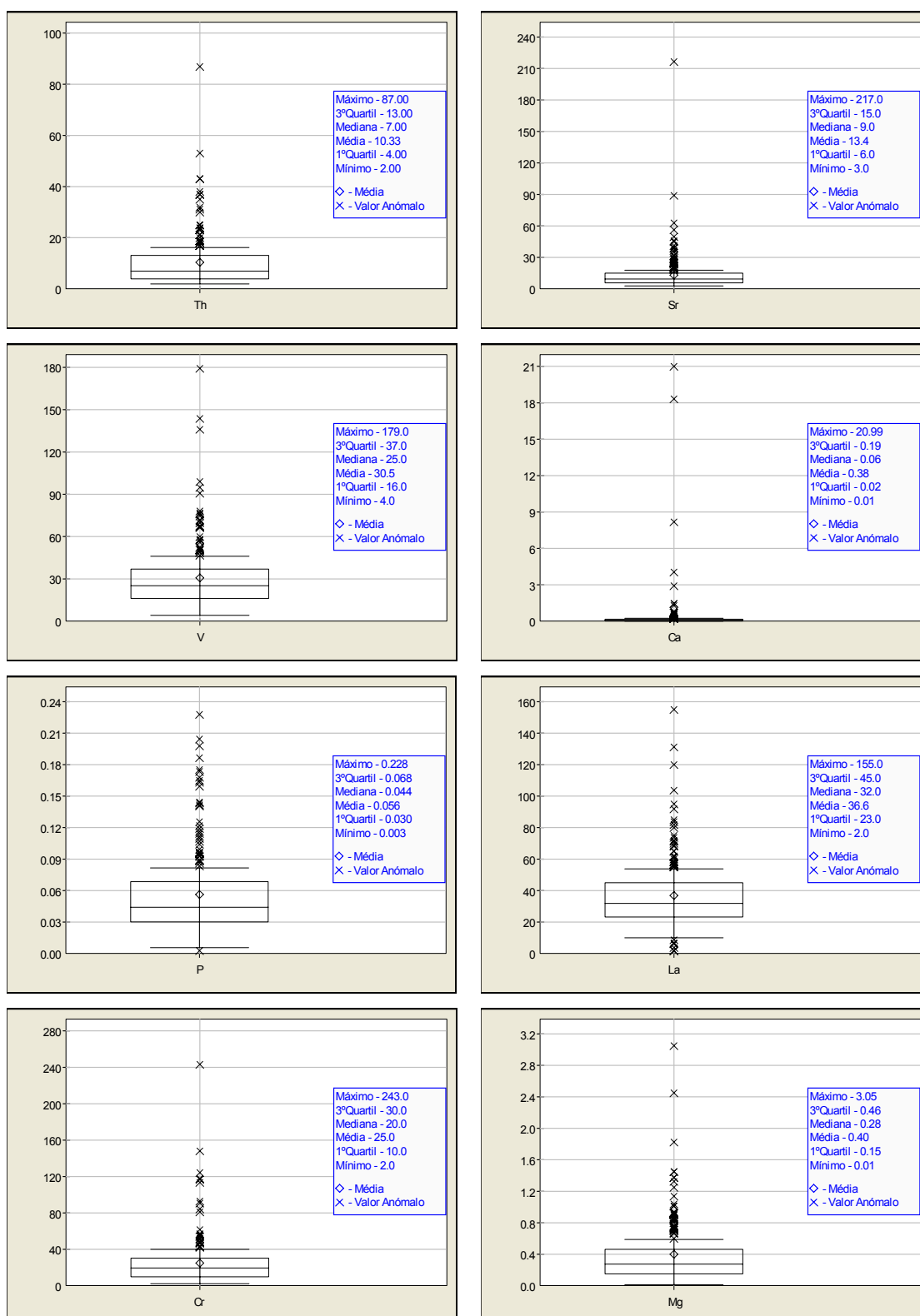


Figura 3.2 - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Th, Sr, V, Ca, P, La, Cr e Mg, para os solos a norte do rio Tejo. Os elementos maiores (Ca, P e Mg) estão expressos em % e todos os restantes em ppm.

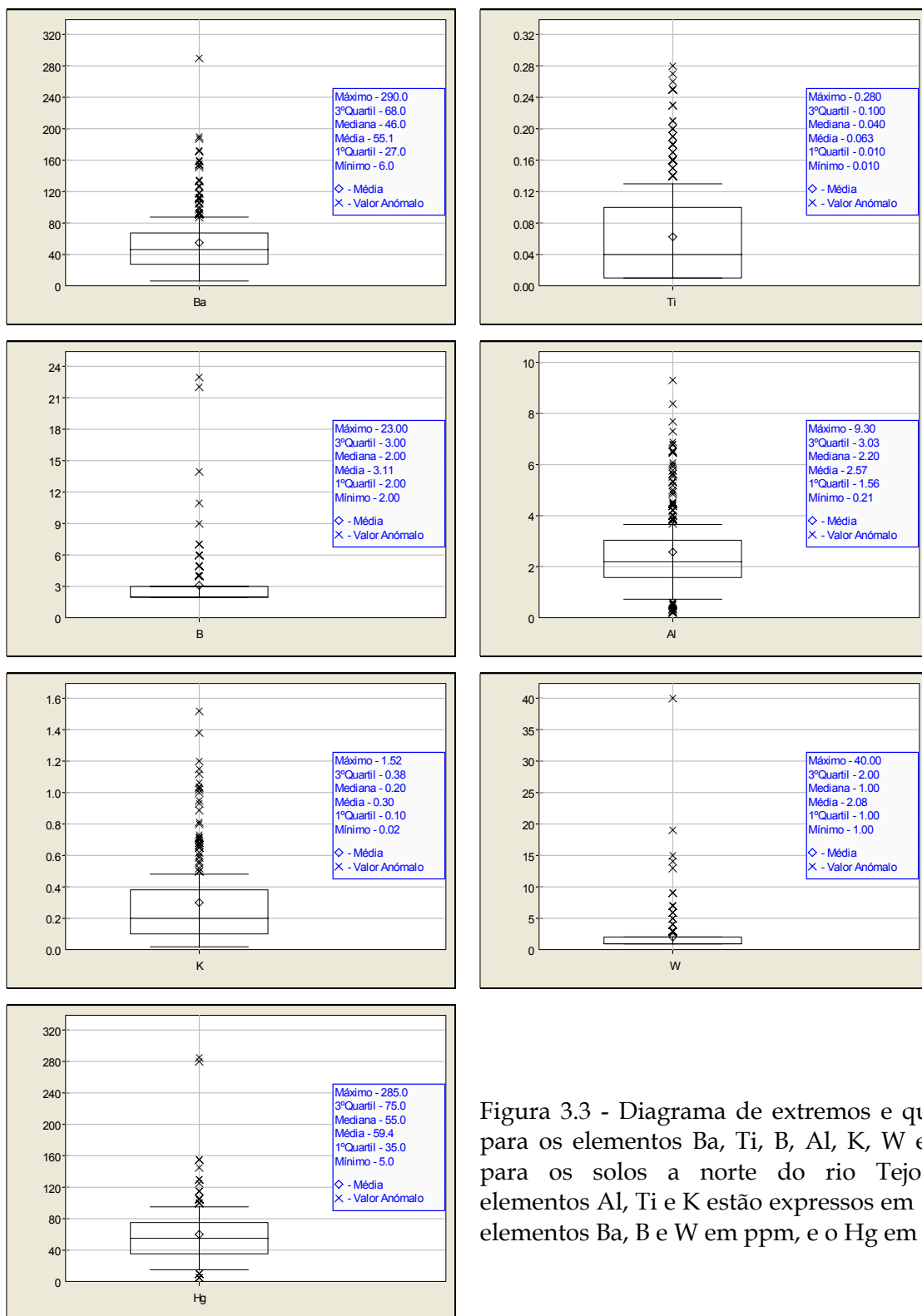


Figura 3.3 - Diagrama de extremos e quartis para os elementos Ba, Ti, B, Al, K, W e Hg, para os solos a norte do rio Tejo. Os elementos Al, Ti e K estão expressos em %, os elementos Ba, B e W em ppm, e o Hg em ppb.

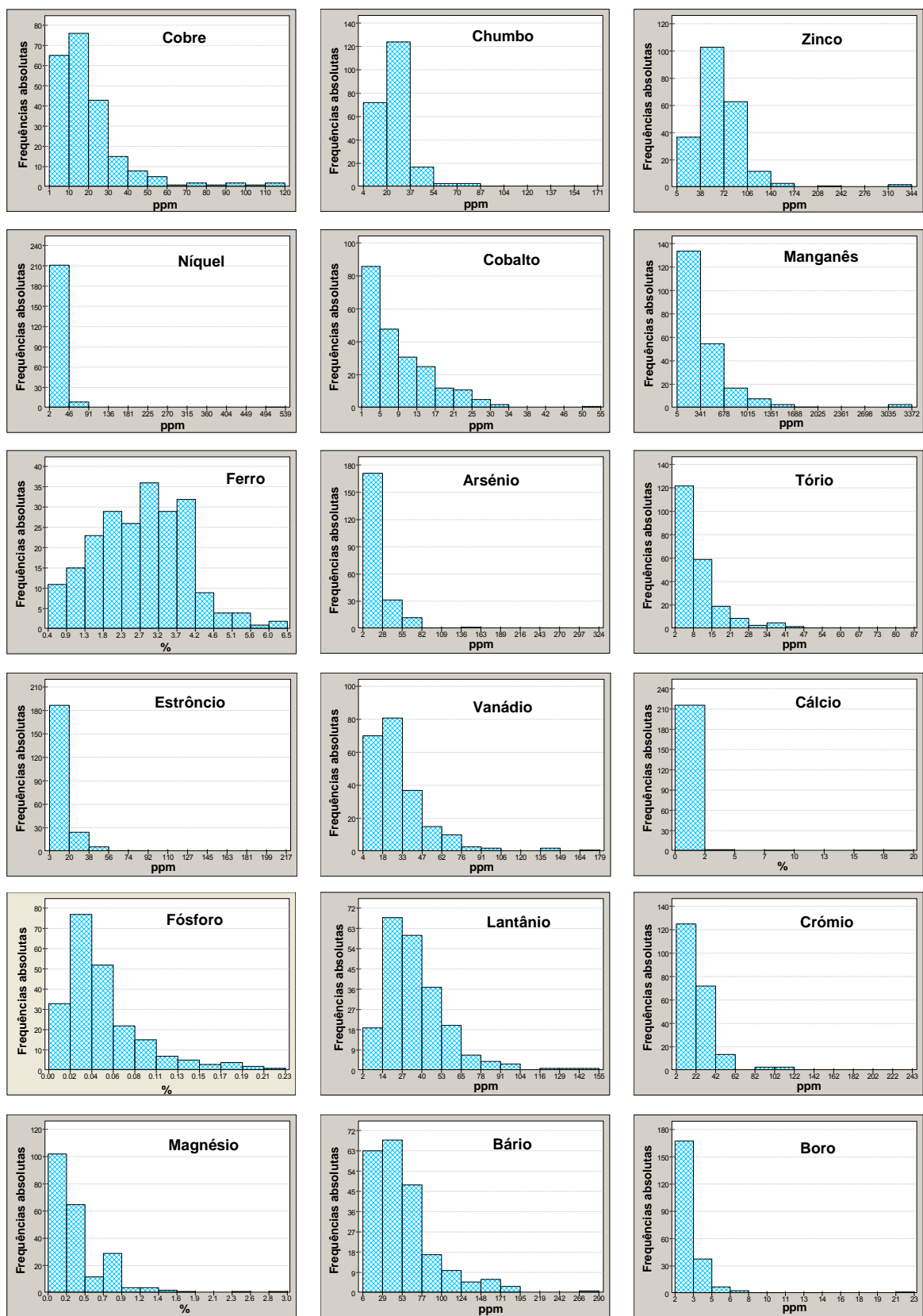


Figura 3.4 – Histogramas dos elementos Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mn, Fe, As, Th, Sr, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba e B para os solos a norte do rio Tejo.

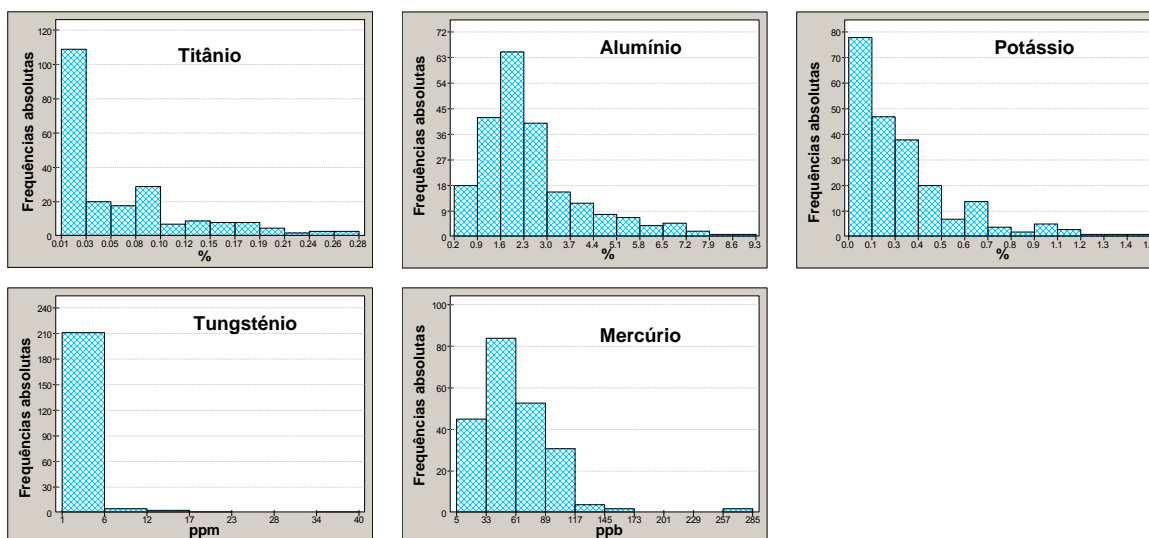


Figura 3.5 - Histogramas dos elementos Ti, Al, K, W e Hg para os solos a norte do rio Tejo.

### 3.1.2 Bacia hidrográfica do rio Douro

Na bacia hidrográfica do rio Douro, a matriz de dados é composta por 109 amostras e 23 variáveis. O quadro 3.2. apresenta alguns parâmetros estatísticos calculados, nesta matriz de dados.

Comparando, em média, os teores dos elementos químicos dos solos da bacia do Douro com a totalidade dos solos colhidos a Norte do Tejo, verifica-se que os teores são mais elevados na bacia do rio Douro especialmente para os elementos Zn, Ni, Co, Mn, Fe, Mg, Cr e Ba. São excepção os elementos Sr, Ca, B, Al, W e Hg que são mais elevados na bacia do Mondego. Este facto poderá resultar da constituição geológica da bacia, muito dominada pelas unidades granitóides que se distribuem por toda a bacia, mas também pelo complexo ofiolítico de Morais e Bragança, na parte NE da bacia.

### 3.1.3 Bacia hidrográfica do rio Mondego

Na bacia hidrográfica do rio Mondego, a matriz de dados é composta por 21 amostras e 23 variáveis. O quadro 3.3. apresenta alguns parâmetros estatísticos calculados, nesta matriz de dados.



Quadro 3.2\_ Parâmetros estatísticos de 23 variáveis nos solos colhidos na Bacia Hidrográfica do Rio Douro.

ID	Média	Mediana	Mín.	1º Q	3º Q	Máx.	Variância	Dv. Pd.	Coef. Ass.
Cu	24	18	1	12	28	110	425	20	2
Pb	28	24	4	20	30	170	360	20	5
Zn	75	68	14	53	80	344	2030	45	4
Ni	28	21	2	8	30	540	2760	50	9
Co	11	9	1	4	16	55	80	9	2
Mn	500	330	16	190	575	3370	332900	580	3
Fe	3	3	0.60	2	3.80	6.50	1	1.20	0.40
As	28	18	2	13	36	260	910	30	5
Th	11	10	2	6	13	53	60	8	2
Sr	12	9	3	6	13	90	140	10	4
V	30	27	4	17	40	180	810	30	3
Ca	0.120	0.10	0.01	0.02	0.20	0.85	0.02	0.10	2
P	0.070	0.10	0.010	0.040	0.080	0.200	0.002	0.04	2
La	40	37	2	26	47	130	407	20	2
Cr	30	23	3	12	35	240	1160	30	3
Mg	0.50	0.40	0.04	0.20	0.70	2.50	0.20	0.40	2
Ba	60	50	9	28	80	290	2030	45	2
Ti	0.10	0.05	0.01	0.01	0.1	0.30	0.004	0.10	1
B	2.50	2	2	2	3	6	1	1	2
Al	2.50	2.00	0.60	1.80	2.80	7	1.40	1	2
K	0.30	0.30	0.04	0.10	0.40	1.50	0.10	0.30	2
W	2	1	1	1	2	15	5	2	4
Hg	55	50	5	30	70	285	1350	40	3

1ºQ – 1º quartil; Mín. – mínimo; 3ºQ – 3º Quartil; Máx. – máximo; Dv Pd – desvio-padrão; Coef. Ass. – coeficiente de assimetria; valores de Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mn, As, Th, Sr, V, La, Cr, Ba, B, W expressos em ppm, valores de Al, Ca, Fe, K, Mg, P e Ti expressos em %, valores de Hg expressos em ppb.

Comparando, em média, os teores dos elementos químicos dos solos da bacia do Mondego com os teores dos solos da bacia do Douro (Quadro 3.2) e com a totalidade dos solos colhidos a Norte do Tejo (Quadro 3.1), verifica-se que os teores são na generalidade mais baixos na bacia do Mondego. São excepção os elementos Sr, Th, La, Ca, B, Al, W e Hg que são mais elevados nesta bacia. Este facto poderá estar associado à constituição geológica da bacia, muito influenciada pelo CXG e pelas formações sedimentares da Orla Meso - Cenozóica .

O enriquecimento preferencial da bacia em W e Hg pode estar associada à ocorrência de diversas mineralizações de W-Sn (Faixa de Góis-Segura), explicando os teores elevados em W, e Au-Ag (faixa blastomilonítica) que poderão ser responsáveis pelos teores mais elevados de Hg, por vezes elemento acompanhante do Au (MARTINS, L and BORRALHO, V.1998)

Quadro 3.3 \_ Parâmetros estatísticos de 23 variáveis nos solos colhidos na Bacia Hidrográfica do Rio Mondego.

ID	Média	Mediana	Mín.	1º Q	3º Q	Máx.	Variância	Dv. Pd.	Coef. Ass.
Cu	14	10	1	6	16	45	125	11	2
Pb	23	23	6	18	29	35	50	7	-0.40
Zn	53	56	9	39	68	96	660	26	-0.30
Ni	13	5	2	4	19	58	200	14	2
Co	7	4	1	2	9	18	25	5	1
Mn	249	217	39	166	248	708	29425	170	2
Fe	2.50	2.20	0.6	1.80	2.90	4.80	1.40	1.20	1
As	20	16	3	11	24	62	270	16	1
Th	13	7	2	4	17	43	170	13	1
Sr	19	7	4	7	12	217	2070	46	5
V	25	18	8	13	27	91	390	20	2
Ca	1.00	0.04	0.01	0.02	0.10	18.30	16	4	5
P	0.040	0.030	0.010	0.020	0.050	0.10	0	0.020	1
La	38	37	14	19	49	72	370	19	0.30
Cr	17	10	5	8	17	84	320	18	3
Mg	0.25	0.20	0.04	0.10	0.20	1.40	0.10	0.30	3
Ba	43	30	17	25	46	155	1010	30	3
Ti	0.10	0.10	0.01	0.01	0.10	0.20	0	0.10	1
B	4.20	3	2	2	4	23	20	4	4
Al	2.80	2.60	0.50	1.30	3.50	6.80	3	2	1
K	0.30	0.20	0.05	0.10	0.30	1.10	0.10	0.30	2
W	2.40	1	1	1	2	14	9	3	3
Hg	65	60	20	45	95	115	700	27	1

1ºQ - 1º quartil; Mín. - mínimo; 3ºQ - 3º Quartil; Máx. - máximo; Dv Pd - desvio-padrão; Coef. Ass. - coeficiente de assimetria; valores de Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mn, As, Th, Sr, V, La, Cr, Ba, B, W expressos em ppm, valores de Al, Ca, Fe, K, Mg, P e Ti expressos em %, valores de Hg expressos em ppb.

#### 3.1.4 Distribuição de teores nas diferentes litologias

Um dos principais objectivos deste trabalho é a caracterização dos solos em termos de enriquecimento ou carência nos vários elementos químicos, pelo qual será necessária uma comparação dos teores com valores tabelados, nomeadamente valores regionais de fundo geoquímico. Nesse sentido, afigurou-se necessário um pequeno estudo da distribuição dos teores nas várias litologias (de maior expressão), dentro de cada uma das bacias, para verificar se de litologia para litologia, haveria uma grande variação no fundo geoquímico.

Desta forma, em cada bacia as amostras foram agrupadas de acordo com os seguintes grupos litológicos: unidades granitoídes; unidades metassedimentares; complexo ofiolítico, presente apenas na bacia hidrográfica do rio Douro e rochas sedimentares, presente apenas na bacia hidrográfica do rio Mondego, uma vez que estas têm uma pequeníssima expressão na bacia hidrográfica do rio Douro.

Quadro 3.4 -Parâmetros estatísticos nas amostras pertencentes a unidades granitóides.  
A parte cinzenta do quadro refere-se aos dados da bacia do rio Douro.

ID	Média	Mediana	Mínimo	1º Quartil	3º Quartil	Máximo	Cf.Var.	Cf. Ass.
Cu	9	9	3	6	13	14	0.4	0.2
Pb	23	25	16	20	26	29	0.2	-0.1
Zn	64	67	50	56	71	86	0.2	0.8
Ni	5	4	2	4	6	9	0.5	1.2
Co	4	4	2	3	6	6	0.4	0.3
Mn	214	218	75	195	226	395	0.4	0.8
Fe	2.33	2.21	1.77	1.95	2.88	2.93	0.2	0.3
As	26	20	3	16	58	62	0.8	1.1
Th	23	21	8	15	37	43	0.6	0.5
Sr	8	7	6	7	9	13	0.3	1.6
V	20	20	13	14	27	28	0.3	0.3
Ca	0.04	0.04	0.01	0.03	0.05	0.06	0.5	0
P	0.05	0.06	0.02	0.04	0.07	0.10	0.5	0.5
La	52	48	37	46	70	72	0.2	0.8
Cr	9	9	5	6	10	16	0.4	1.3
Mg	0.21	0.22	0.15	0.18	0.24	0.3	0.2	0.7
Ba	28	28	19	26	31	46	0.3	1.5
Ti	0.08	0.09	0.03	0.08	0.1	0.13	0.3	-0.5
B	3	3	2	2	3	4	0.3	0.8
Al	3.35	3.26	2.29	2.87	4.18	5	0.3	1.0
K	0.27	0.31	0.1	0.21	0.33	0.44	0.4	0.0
W	3	2	1	1	4	7	0.9	1.6
Hg	61	65	35	45	75	115	0.4	1.4
Cu	16	12	1	7	20	96	0.99	3.18
Pb	26	25	15	21	31	46	0.28	0.54
Zn	71	67	25	54	76	344	0.62	5.17
Ni	11	8	2	5	12	41	0.88	1.58
Co	6	5	1	3	8	22	0.75	1.68
Mn	304	234	58	174	402	1209	0.76	2.10
Fe	2.32	2.16	0.93	1.67	3.08	4.54	0.40	0.53
As	29	20	4	15	43	83	0.70	1.11
Th	13	11	2	6	19	53	0.72	1.79
Sr	10	8	3	6	12	50	0.84	3.19
V	26	20	4	12	37	75	0.73	1.06
Ca	0.09	0.06	0.01	0.02	0.14	0.29	0.93	1.10
P	0.078	0.062	0.012	0.046	0.104	0.175	0.58	0.83
La	40	38	14	27	45	131	0.53	2.42
Cr	18	13	3	7	25	62	0.82	1.43
Mg	0.30	0.24	0.04	0.14	0.38	1.04	0.80	1.70
Ba	51	44	13	23	64	172	0.69	1.57
Ti	0.08	0.06	0.01	0.04	0.13	0.26	0.77	0.95
B	2	2	2	2	3	4	0.29	1.17
Al	2.85	2.53	1.06	1.94	3.46	7.3	0.47	1.20
K	0.39	0.32	0.06	0.19	0.5	1.52	0.73	1.80
W	2	1	1	1	2	13	1.04	3.80
Hg	58	55	5	30	75	285	0.74	3.25

*Cf.Var= coeficiente de variação; Cf. Ass.= coeficiente de assimetria, valores de Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mn, As, Th, Sr, V, La, Cr, Ba, B, W expressos em ppm, valores de Al, Ca, Fe, K, Mg, P e Ti expressos em %, valores de Hg expressos em ppb.*

Quadro 3.5 - Parâmetros estatísticos nas amostras pertencentes a unidades metassedimentares. A parte cinzenta do quadro refere-se aos dados da bacia do rio Douro.

ID	Média	Mediana	Mínimo	1º Quartil	3º Quartil	Máximo	Cf.Var	Cf. Ass.
Cu	20	16	6	8	31	45	0.7	0.9
Pb	24	27	15	15	30	32	0.3	-0.6
Zn	59	58	15	27	92	96	0.5	-0.3
Ni	19	11	5	5	22	58	1.0	2.0
Co	9	9	2	4	15	18	0.6	0.4
Mn	294	227	127	168	498	610	0.6	1.2
Fe	3	2.6	1.49	1.95	4.55	4.81	0.4	0.2
As	20	16	13	14	31	36	0.5	1.2
Th	10	6	2	4	13	35	1.1	2.2
Sr	9	7	4	6	13	15	0.5	0.3
V	33	21	12	13	50	91	0.9	1.7
Ca	0.04	0.02	0.01	0.02	0.06	0.12	1.0	1.9
P	0.04	0.03	0.01	0.02	0.05	0.07	0.5	1.0
La	30	26	14	19	49	51	0.5	0.7
Cr	25	17	6	10	25	84	1.1	2.4
Mg	0.4	0.19	0.04	0.11	0.43	1.38	1.3	2.3
Ba	59	43	19	25	78	155	0.8	1.7
Ti	0.1	0.01	0.01	0.01	0.18	0.19	1.2	1.1
B	3	3	2	2	4	6	0.4	1.0
Al	3	2	0.96	1.31	6.53	6.81	0.8	0.8
K	0.3	0.18	0.05	0.05	0.71	1.06	1.1	1.3
W	3	2	1	1	2	14	1.4	2.6
Hg	70	60	40	45	95	105	0.4	0.3
Cu	27	23	9	18	29	93	0.63	2.35
Pb	32	25	7	20	34	171	0.81	3.70
Zn	84	78	22	57	93	327	0.58	3.21
Ni	31	31	4	22	39	76	0.47	0.74
Co	15	14	1	11	19	32	0.46	0.31
Mn	676	455	16	251	766	3372	1.10	2.56
Fe	3.53	3.3	1.58	2.95	3.99	6.49	0.29	0.67
As	31	19	2	14	31	257	1.29	4.40
Th	10	9	2	6	12	37	0.59	2.55
Sr	14	10	3	7	18	89	1.01	3.39
V	36	28	10	20	38	179	0.84	3.42
Ca	0.11	0.1	0.01	0.02	0.19	0.41	1.02	1.21
P	0.05	0.04	0.02	0.04	0.06	0.20	0.60	2.68
La	44	44	19	30	56	92	0.41	0.78
Cr	34	27	7	22	37	148	0.72	2.76
Mg	0.54	0.44	0.07	0.3	0.75	1.45	0.58	0.73
Ba	74	58	14	42	88	290	0.70	2.00
Ti	0.06	0.04	0.01	0.01	0.09	0.28	1.06	1.53
B	3	2	2	2	3	5	0.32	1.44
Al	2.25	2.03	0.55	1.65	2.6	6.08	0.44	1.77
K	0.34	0.23	0.05	0.14	0.39	1.38	0.90	1.74
W	2	1	1	1	2	15	1.23	3.29
Hg	54	45	10	35	70	155	0.60	1.27

Cf.Var= coeficiente de variação; Cf. Ass.= coeficiente de assimetria, , valores de Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mn, As, Th, Sr, V, La, Cr, Ba, B, W expressos em ppm, valores de Al, Ca, Fe, K, Mg, P e Ti expressos em %, valores de Hg expressos em ppb.

O quadro 3.4 apresenta alguns parâmetros estatísticos calculados para os solos das unidades granitóides, para as bacias hidrográficas de rio Mondego (n=8) e do rio Douro (n= 48), enquanto que o quadro 3.5 apresenta os mesmos parâmetros para os solos das unidades metassedimentares, também para as duas bacias (no Mondego n= 7 e no Douro n= 49).

Quadro 3.6 - Parâmetros estatísticos calculados para os dados de solos colhidos no complexo ofiolítico da bacia do rio Douro.

ID	Média	Mediana	Mínimo	1º Quartil	3º Quartil	Máximo	Cf. Var.	Cf. Ass.
Cu	67	62	47	50	75	111	0.4	1.62
Pb	11	7	4	5	20	24	0.8	1.00
Zn	57	63	31	46	73	76	0.3	-0.38
Ni	135	65	38	42	69	539	1.5	2.43
Co	29	27	18	20	28	55	0.5	1.98
Mn	899	689	469	627	924	2001	0.6	2.09
Fe	4.13	4.09	2.57	3.69	4.85	5.52	0.2	-0.26
As	6	5	2	2	7	15	0.8	1.69
Th	3	2	2	2	3	6	0.6	2.15
Sr	14	13	6	8	20	25	0.5	0.55
V	83	78	36	70	99	136	0.4	0.45
Ca	0.44	0.45	0.08	0.22	0.65	0.85	0.6	0.28
P	0.06	0.05	0.04	0.04	0.06	0.12	0.5	2.16
La	11	6	2	2	20	35	1.2	1.40
Cr	111	117	35	35	124	243	0.7	0.94
Mg	1.42	1.45	0.48	0.9	1.83	2.45	0.5	0.21
Ba	46	36	9	15	78	119	1.0	1.16
Ti	0.13	0.16	0.01	0.08	0.2	0.2	0.6	-0.83
B	3	2	2	2	3	6	0.6	2.15
Al	2.19	2.2	1.92	1.92	2.34	2.65	0.1	0.83
K	0.062	0.05	0.04	0.04	0.09	0.1	0.4	0.91
W	1	1	1	1	1	1	0	N/A
Hg	38	30	15	25	40	90	0.7	1.94

*Cf. Var= coeficiente de variação; Cf. Ass.= coeficiente de assimetria, , valores de Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mn, As, Th, Sr, V, La, Cr, Ba, B, W expressos em ppm, valores de Al, Ca, Fe, K, Mg, P e Ti expressos em %, valores de Hg expressos em ppb.*

Analisando os valores de fundo (considerando como fundo geoquímico aproximado o valor da mediana) obtidos nas duas litologias observa-se que: (i) em ambas as bacias os granitóides têm teores mais baixos em Cu, Ni, Ba, Ti e Cr, e teores mais elevados em Th, P, Al, Ca e K, relativamente às unidades metassedimentares ; (ii) na bacia do rio Mondego, os solos colhidos nas unidades granitóides têm teores semelhantes em Mn, Fe e Mg aos dos solos colhidos nas unidades metassedimentares, mas na bacia do rio Douro, os solos das unidades granitóides apresentam teores mais baixos nesses elementos; (iii) na bacia do rio Mondego, os solos das unidades granitóides apresentam teores mais elevados de

La do que os solos das unidades metassedimentares, enquanto que na bacia do rio Douro ambas as litologias apresentam valores semelhantes para o elemento; (iv) os restantes elementos apresentam teores semelhantes nos solos colhidos em qualquer das duas litologias.

Quadro 3.7 - Parâmetros estatísticos calculados para os dados de solos colhidos nas formações sedimentares da bacia do rio Mondego.

ID	Média	Mediana	Mínimo	1º Quartil	3º Quartil	Máximo	Cf. Var.	Cf. Ass.
Cu	12	15	1	3	16	32	0.9	1.1
Pb	20	20	6	13	29	35	0.5	0.2
Zn	31	39	9	10	44	65	0.7	0.6
Ni	16	19	3	4	29	37	0.9	0.6
Co	7	10	1	2	10	16	0.9	0.5
Mn	242	200	39	72	300	708	1.0	1.7
Fe	2	1.76	0.6	0.74	3.56	3.81	0.7	0.7
As	11	4	3	4	20	33	1.1	1.4
Th	3.5	3	2	2	5	6	0.5	0.8
Sr	44.5	12	5	7	17	217	1.9	2.4
V	23	18	8	10	32	58	0.8	1.5
Ca	3.33	0.61	0.05	0.09	0.71	18.31	2.2	2.4
P	0.03	0.03	0.006	0.024	0.034	0.036	0.4	-1.4
La	28	20	14	15	36	69	0.8	1.8
Cr	18	16	6	8	22	43	0.8	1.6
Mg	0.18	0.12	0.04	0.06	0.14	0.67	1.3	2.3
Ba	43	39	17	21	67	78	0.6	0.6
Ti	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.06	1	2.25
B	7	5	3	3	5	23	1.1	2.38
Al	1.54	1.55	0.51	0.81	2.44	3.13	0.7	0.75
K	0.21	0.16	0.06	0.06	0.16	0.72	1.2	2.28
W	1	1	1	1	1	2	0.3	2.45
Hg	63	60	20	50	95	100	0.5	0.07

*Cf. Var= coeficiente de variação; Cf. Ass.= coeficiente de assimetria, , valores de Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mn, As, Th, Sr, V, La, Cr, Ba, B, W expressos em ppm, valores de Al, Ca, Fe, K, Mg, P e Ti expressos em %, valores de Hg expressos em ppb.*

Os quadros 3.6 e 3.7 apresentam os parâmetros estatísticos calculados para os solos colhidos sobre o complexo ofiolítico da bacia do rio Douro (n= 6) e sobre as rochas sedimentares da bacia do rio Mondego (n= 6), respectivamente.

Relativamente aos outros grupos litológicos predominantes na bacia do rio Douro, os solos desenvolvidos sobre o complexo ofiolítico, apresentam valores para a mediana que são significativamente mais elevados para os seguintes elementos: Cu, Ni, Co, Mn, Fe, V, Ca, Cr, Mg e Ti. Os valores elevados nestes elementos têm a sua justificação na mineralogia (minerais ferromagnesianos, plagioclases cálcicas) e metalogenia (pequenos

depósitos de cromite, depósitos de ferro de Moncorvo) do nordeste transmontano, nomeadamente as rochas ultramáficas dos maciços de Vinhais, Morais e Bragança.

Na bacia do rio Mondego, os solos que resultam de rochas sedimentares apresentam relativamente aos outros grupos litológicos teores de Ca que são significativamente mais elevados. Estes valores elevados de Ca, estarão provavelmente relacionados com a presença de rochas carbonatadas que ocorrem com larga expressão na zona da bacia a jusante do paralelo Coimbra - Penela, designados por terrenos da Orla Meso-Cenozóica Ocidental.

### **3.2 Estatística descritiva bivariada**

#### *3.2.1 Solos a norte do rio Tejo*

A estatística descritiva bivariada pretende essencialmente descrever a variação conjunta de pares de variáveis quantitativas. Para tal, usaram-se neste trabalho como medidas de associação dois coeficientes de correlação, o coeficiente de correlação de Pearson, que é mais influenciado pela existência de “outliers” porque depende da média, e o coeficiente de correlação de Spearman, mais robusto face à presença de valores extremos (Quadro 3.8). Para melhor visualizar o comportamento de cada par de variáveis, apresentam-se os diagramas de dispersão com regressão (Figuras 3.6, 3.7, 3.8 e 3.9) apenas para os pares de variáveis com comportamento passível de alguma discussão.

A análise do quadro e das figuras permite estabelecer alguns padrões de comportamento entre pares de variáveis, nos solos a norte do rio Tejo.

- (i) variáveis sem qualquer correlação com as restantes, como é o caso do Pb, As, P, W e Hg. Com a excepção do P, as restantes variáveis poderão apresentar este comportamento pela sua ligação a mineralizações existentes.
- (ii) pares de variáveis que apresentam uma nuvem de dispersão condicionada por problemas analíticos, nomeadamente o limite de detecção do método analítico utilizado e o número de casas decimais utilizadas nas determinações dos elementos maiores, casos das variáveis Ca-B, Ti-Al e Ti-K.

Quadro 3.8 - Matriz de correlação para os solos colhidos a norte do rio Tejo. Os números assinalados a negrito (vermelho tinto e azul escuro) correspondem a valores de coeficiente de correlação iguais ou superiores a 0.5.

	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Mn	Fe	As	Th	Sr	V	Ca	P	La	Cr	Mg	Ba	Ti	B	Al	K	W	Hg
Cu	1	0.25	<b>0.52</b>	<b>0.77</b>	<b>0.75</b>	<b>0.52</b>	<b>0.73</b>	0.25	-0.07	0.32	<b>0.64</b>	0.20	0.17	0.17	<b>0.74</b>	<b>0.67</b>	<b>0.53</b>	0.17	-0.03	0.22	0.20	-0.08	0.09
Pb	<b>0.10</b>	1	0.34	0.15	0.18	0.21	0.22	0.27	0.00	0.14	0.10	-0.03	0.23	0.24	0.10	0.04	0.24	-0.09	-0.07	0.14	0.07	0.03	0.35
Zn	<b>0.37</b>	<b>0.43</b>	1	<b>0.51</b>	<b>0.58</b>	<b>0.51</b>	<b>0.58</b>	0.30	0.33	0.35	0.42	0.16	0.44	<b>0.54</b>	0.46	<b>0.67</b>	<b>0.51</b>	0.34	-0.10	0.48	0.45	-0.07	0.06
Ni	<b>0.32</b>	<b>0.004</b>	<b>0.17</b>	1	<b>0.91</b>	<b>0.59</b>	<b>0.81</b>	0.16	-0.15	0.30	<b>0.64</b>	0.20	0.03	0.11	<b>0.88</b>	<b>0.76</b>	<b>0.58</b>	0.03	-0.05	0.15	0.13	-0.17	-0.01
Co	<b>0.56</b>	<b>0.11</b>	<b>0.41</b>	<b>0.70</b>	1	<b>0.75</b>	<b>0.79</b>	0.16	-0.02	0.41	<b>0.61</b>	0.29	0.17	0.27	<b>0.77</b>	<b>0.77</b>	<b>0.66</b>	0.09	-0.09	0.21	0.21	-0.16	-0.02
Mn	<b>0.44</b>	<b>0.24</b>	<b>0.40</b>	<b>0.43</b>	<b>0.69</b>	1	0.49	0.10	0.00	0.46	0.34	0.49	0.39	0.28	0.43	<b>0.56</b>	<b>0.62</b>	0.06	-0.14	0.17	0.22	-0.08	-0.03
Fe	<b>0.53</b>	<b>0.14</b>	<b>0.49</b>	<b>0.44</b>	<b>0.71</b>	0.39	1	0.29	0.10	0.19	<b>0.78</b>	-0.03	0.10	0.27	<b>0.84</b>	<b>0.70</b>	<b>0.55</b>	0.22	0.02	0.43	0.19	-0.03	0.21
As	<b>0.10</b>	<b>0.15</b>	<b>0.17</b>	-0.01	0.08	-0.02	<b>0.16</b>	1	0.18	0.06	0.16	-0.14	0.21	0.21	0.15	0.12	0.21	0.11	-0.10	0.27	0.26	0.30	0.21
Th	-0.10	-0.04	0.24	-0.15	-0.15	-0.13	0.02	-0.01	1	-0.02	0.14	-0.23	0.03	<b>0.71</b>	-0.08	0.19	0.11	<b>0.50</b>	-0.03	<b>0.51</b>	<b>0.52</b>	0.16	-0.10
Sr	<b>0.13</b>	<b>0.03</b>	<b>0.14</b>	<b>0.07</b>	<b>0.20</b>	<b>0.15</b>	<b>0.04</b>	-0.01	-0.03	1	0.23	<b>0.60</b>	0.36	0.22	0.19	0.43	0.47	0.09	0.11	0.07	0.26	-0.07	0.04
V	<b>0.57</b>	-0.04	0.25	0.36	<b>0.53</b>	0.20	<b>0.70</b>	0.06	0.01	0.02	1	0.03	0.00	0.16	<b>0.84</b>	<b>0.67</b>	<b>0.58</b>	<b>0.50</b>	0.15	<b>0.53</b>	0.40	-0.06	0.18
Ca	-0.03	-0.10	-0.10	0.02	0.01	0.00	-0.10	-0.06	-0.10	<b>0.69</b>	-0.04	1	0.37	-0.06	0.07	0.24	0.22	-0.08	0.08	-0.22	0.04	-0.07	-0.21
P	<b>0.09</b>	<b>0.09</b>	<b>0.24</b>	-0.02	0.06	0.18	0.04	0.04	0.06	0.13	0.01	-0.05	1	<b>0.27</b>	-0.04	0.19	0.14	0.14	-0.13	0.23	0.20	0.08	0.21
La	<b>0.04</b>	<b>0.15</b>	<b>0.39</b>	-0.04	0.12	0.12	0.28	0.11	<b>0.61</b>	0.07	0.04	-0.13	<b>0.24</b>	1	0.06	0.32	0.25	0.28	-0.02	0.39	0.39	0.07	0.01
Cr	<b>0.46</b>	-0.04	0.22	<b>0.78</b>	<b>0.72</b>	0.36	<b>0.62</b>	0.01	-0.16	0.00	<b>0.74</b>	-0.02	-0.09	-0.12	1	<b>0.75</b>	<b>0.57</b>	0.24	0.02	0.30	0.23	-0.17	0.05
Mg	<b>0.44</b>	-0.02	0.31	<b>0.56</b>	<b>0.63</b>	0.32	<b>0.50</b>	0.03	-0.02	0.25	<b>0.57</b>	0.37	0.04	0.06	<b>0.69</b>	1	<b>0.60</b>	0.41	-0.06	0.44	0.48	-0.09	-0.08
Ba	<b>0.41</b>	<b>0.14</b>	<b>0.43</b>	<b>0.23</b>	<b>0.52</b>	<b>0.44</b>	<b>0.52</b>	0.11	-0.01	0.18	<b>0.54</b>	-0.02	0.09	0.10	0.37	0.39	1	0.25	0.02	0.38	<b>0.55</b>	-0.09	0.10
Ti	<b>0.26</b>	-0.13	0.21	0.05	0.12	-0.05	0.33	0.04	0.39	-0.03	<b>0.60</b>	-0.11	0.14	0.22	0.34	0.40	0.35	1	<b>0.12</b>	<b>0.64</b>	<b>0.71</b>	0.05	0.07
B	-0.06	-0.10	-0.13	0.09	0.004	-0.01	-0.03	-0.05	-0.08	<b>0.61</b>	0.02	<b>0.76</b>	-0.10	-0.06	0.02	0.16	0.01	-0.03	1	0.03	0.12	0.10	0.29
Al	<b>0.15</b>	<b>0.006</b>	<b>0.29</b>	0.01	0.08	-0.01	0.39	0.06	<b>0.54</b>	0.00	0.45	-0.09	0.20	0.41	0.16	0.26	0.34	<b>0.70</b>	<b>0.01</b>	1	<b>0.60</b>	0.06	0.38
K	<b>0.16</b>	-0.03	0.27	0.01	0.12	-0.02	0.29	0.12	0.27	0.16	0.44	0.10	0.11	0.20	0.23	0.37	<b>0.54</b>	<b>0.79</b>	<b>0.20</b>	<b>0.56</b>	1	0.06	0.07
W	-0.01	-0.001	-0.04	-0.05	-0.07	-0.08	0.02	0.18	0.00	-0.01	-0.07	0.00	0.07	0.04	-0.07	-0.08	-0.05	-0.03	0.04	-0.01	-0.03	1	<b>0.09</b>
Hg	<b>0.05</b>	<b>0.17</b>	<b>0.06</b>	<b>0.02</b>	-0.02	0.06	0.14	0.14	-0.07	0.07	0.07	-0.01	0.25	0.02	-0.01	-0.07	0.06	0.10	0.09	0.34	0.05	<b>0.05</b>	1

*Coeficiente de correlação de Pearson; coeficiente de correlação de Spearman*



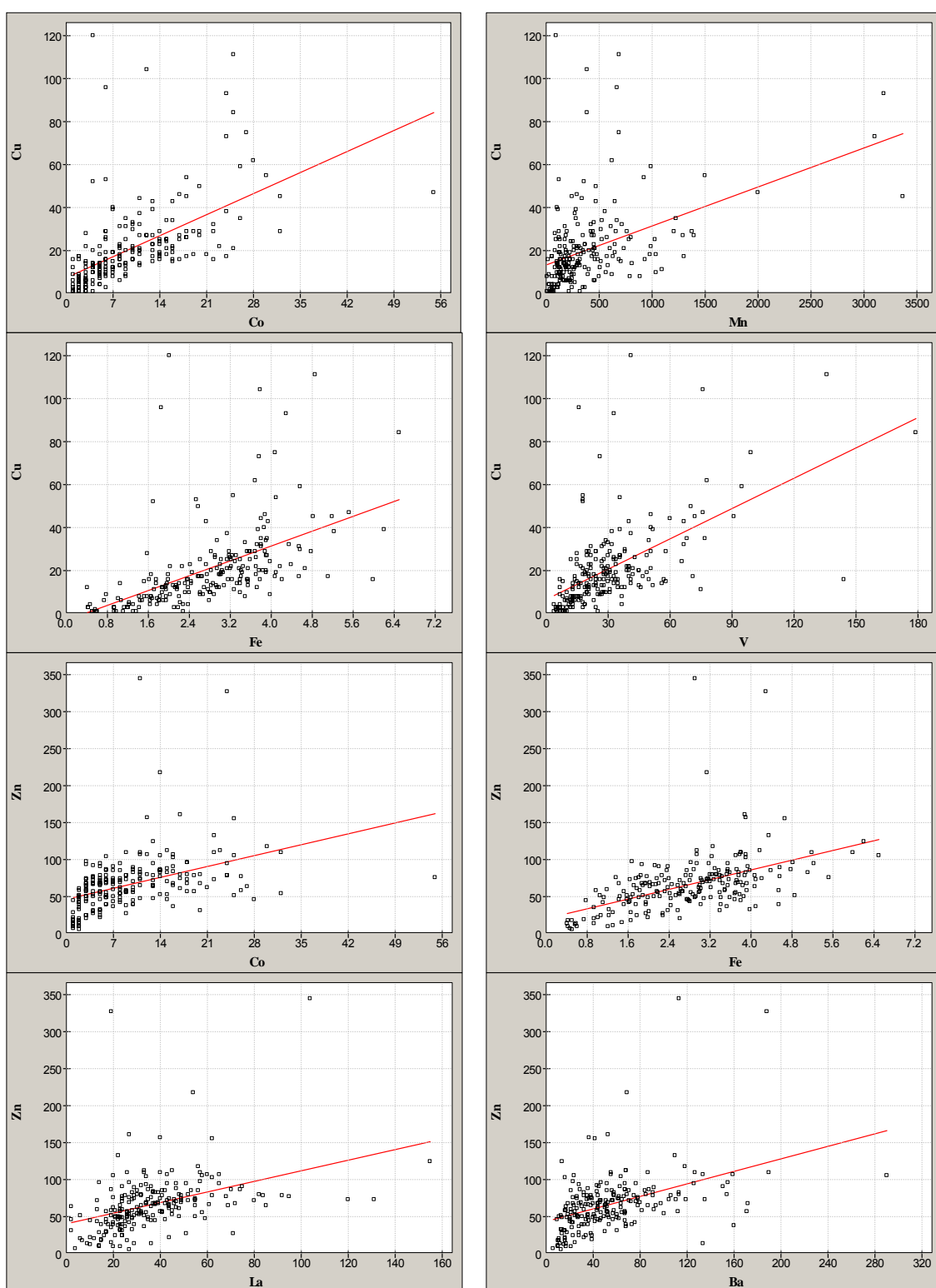


Figura 3.6 - Diagramas de dispersão para os pares de elementos Cu-Co, Cu-Mn, Cu-Fe, Cu-V, Zn-Co, Zn-Fe, Zn-La e Zn-Ba. Os valores de Cu, Co, Mn, Zn, La e Ba são expressos em ppm e os valores do Fe, são expressos em %.

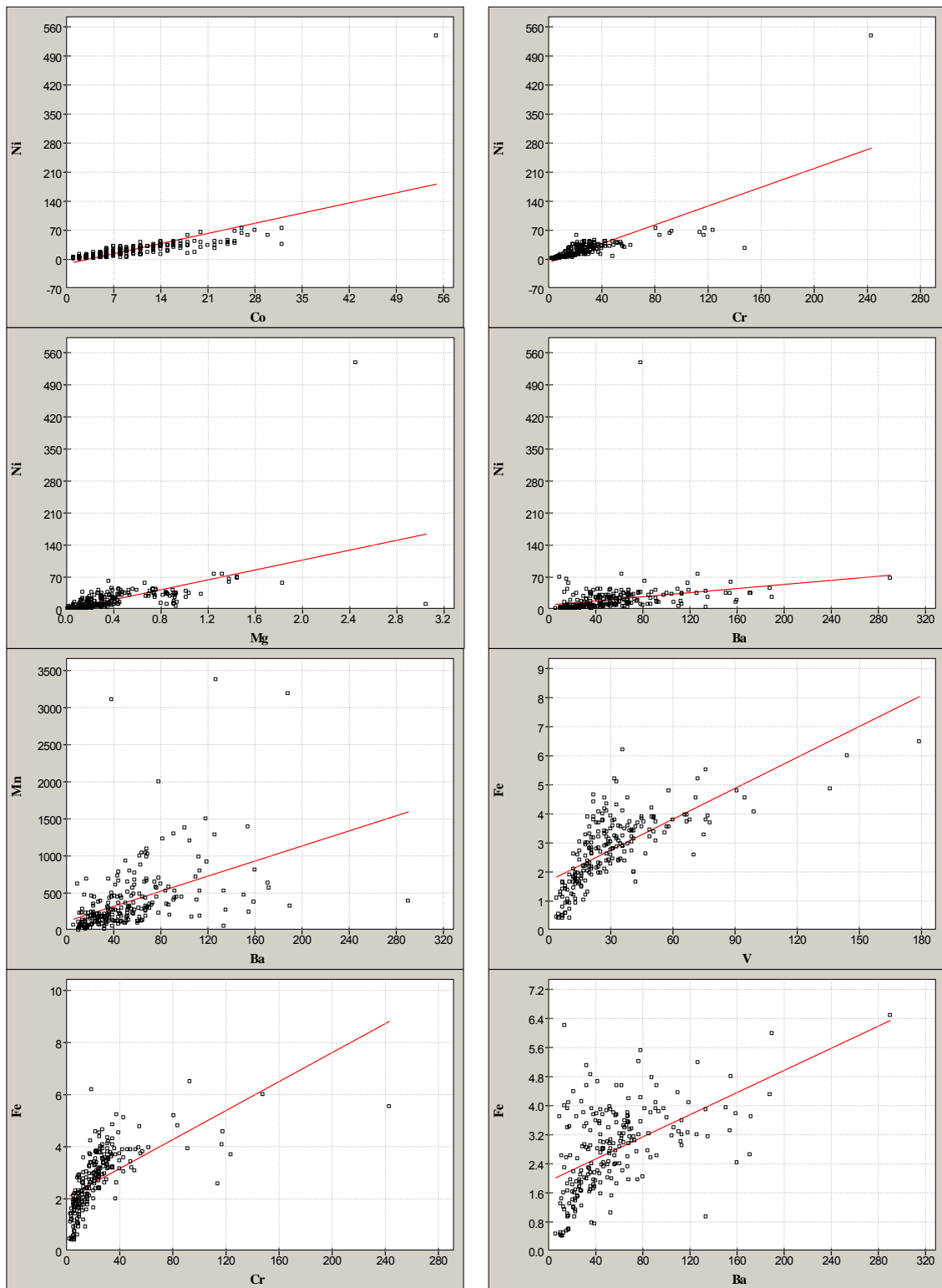


Figura 3.7 - Diagramas de dispersão para os pares de elementos Ni-Co, Ni-Cr, Ni-Mg, Ni-Ba, Mn-Ba, Fe-V, Fe-Cr e Fe-Ba. Os valores de Co, Mn, Ni, Cr, V e Ba são expressos em ppm e os valores de Fe e Mg são expressos em %.

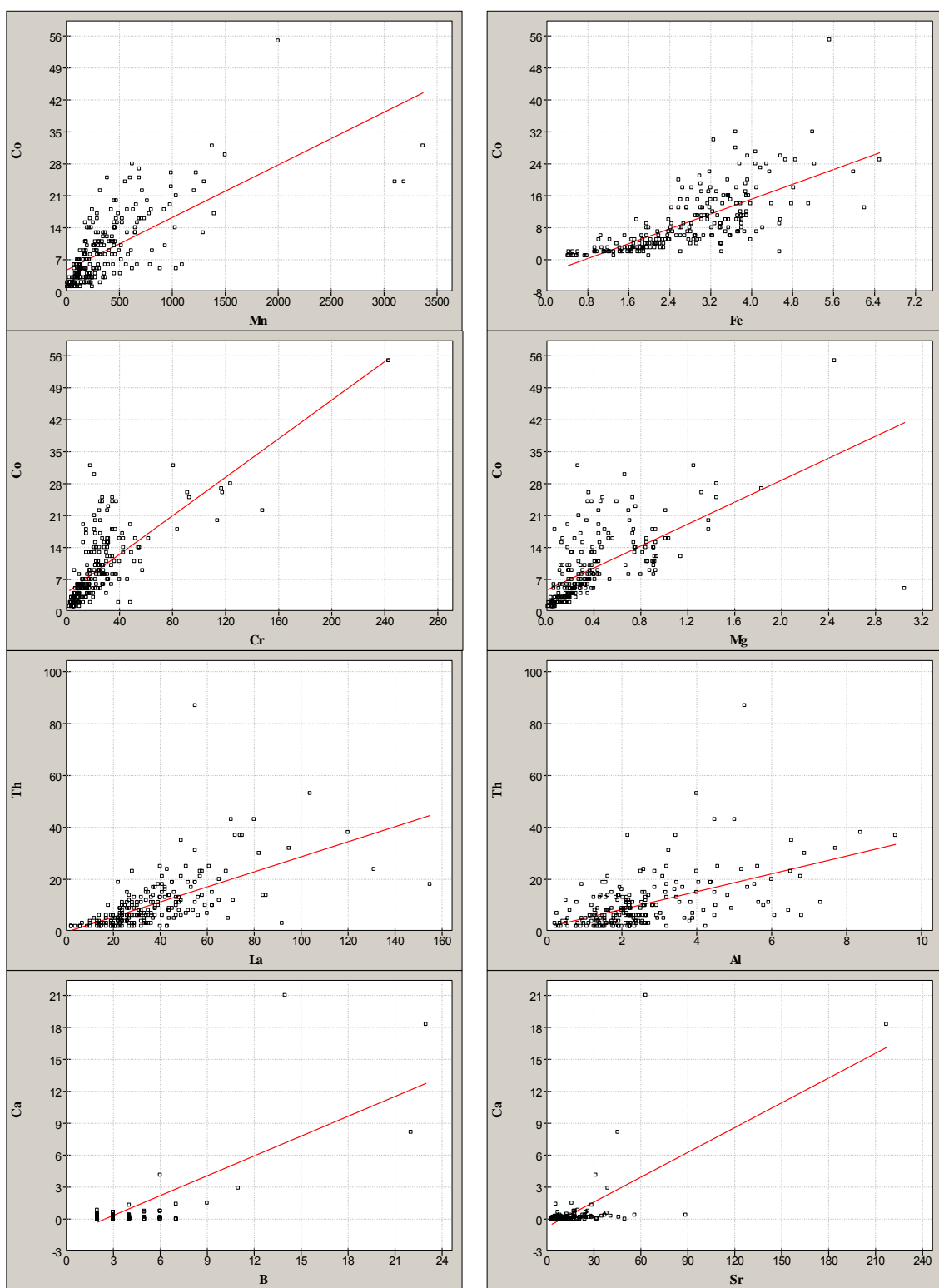


Figura 3.8 - Diagramas de dispersão para os pares de elementos Co-Mn, Co-Fe, Co-Cr, Co-Mg, Th-La, Th-Al, Ca-B e Ca-Sr. Os valores de Co, Mn, Cr, Th, La, Sr e B são expressos em ppm e os valores de Fe, Al, Ca e Mg são expressos em %.

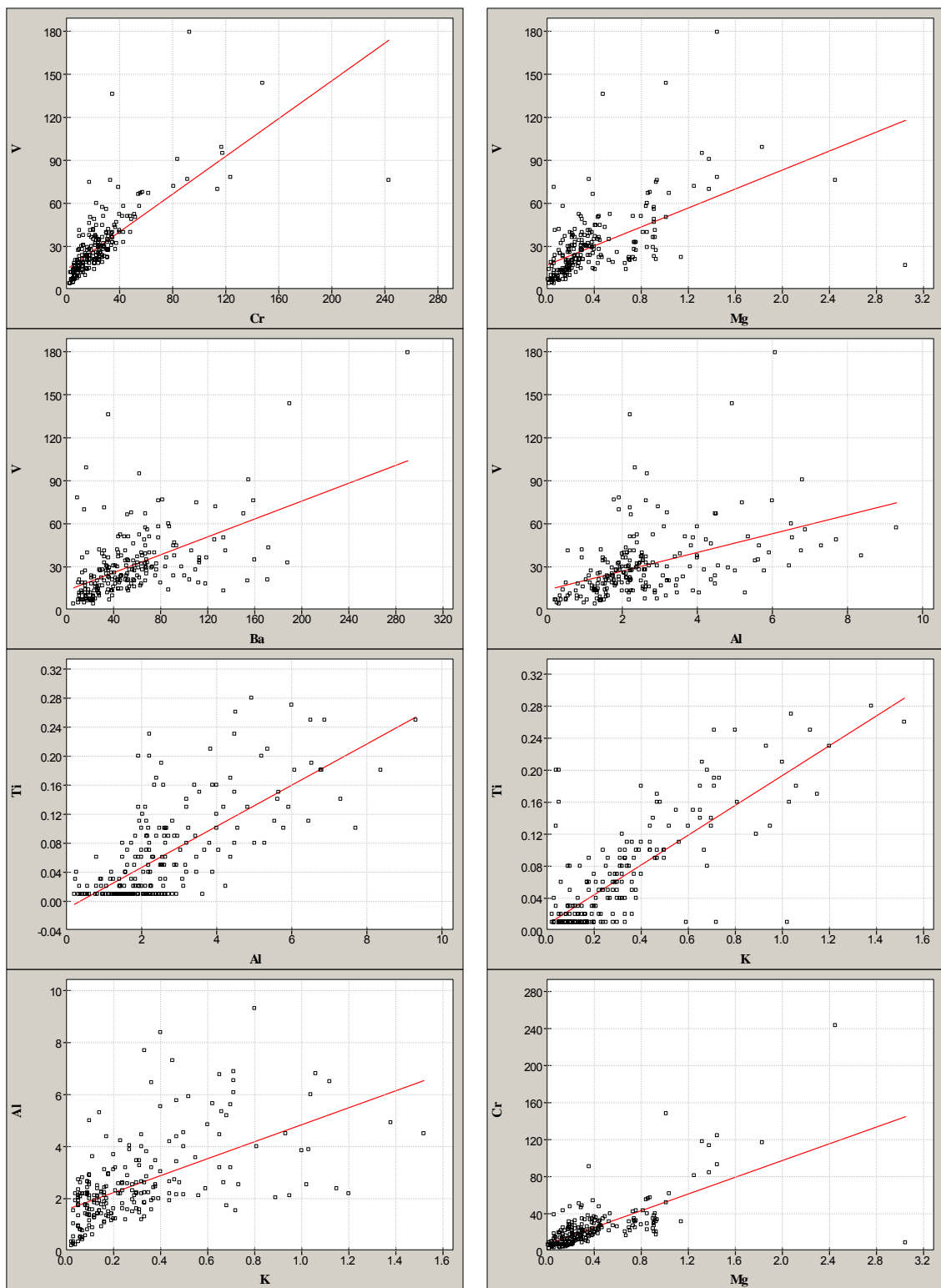


Figura 3.9 - Diagramas de dispersão para os pares de elementos V-Cr, V-Mg, V-Ba, V-Al, Ti-Al, Ti-K, Al-K e Cr-Mg. Os valores de Cr, V e Ba são expressos em ppm e os valores de Al, Ti, K e Mg são expressos em %.

(iii) pares de variáveis com coeficiente de correlação elevado mas cuja nuvem de dispersão indica ser uma “falsa” correlação, sendo por exemplo a recta fortemente influenciada por um único “outlier” como é o caso dos pares Fe-Ba, Co-Cr, ou as nuvens de dispersão Ca-Sr, Fe-Cr e Fe-V que possuem coeficientes de correlação significativos mas cuja nuvem de pontos mostra não ser significativa.

### *3.2.2 Bacia hidrográfica do rio Douro*

O quadro 3.9 apresenta a matriz das correlações entre as variáveis geoquímicas nos solos pertencentes à bacia hidrográfica do rio Douro.

Comparando os resultados obtidos nesta área com os anteriores, verifica-se que os coeficientes de correlação obtidos são muito semelhantes aos valores dos solos a norte do rio Tejo, resultado que é previsível dado o elevado número de amostras colhidas a norte do Tejo que se insere na bacia hidrográfica do Douro.

### *3.2.3 Bacia hidrográfica do rio Mondego*

O quadro 3.10 apresenta a matriz das correlações entre pares de variáveis geoquímicas nos solos pertencentes à bacia hidrográfica do rio Mondego.

Comparando os coeficientes de correlação entre pares de elementos nas amostras colhidas apenas na bacia do Mondego com as amostras colhidas a norte do Tejo, verifica-se que os coeficientes de correlação são na generalidade mais elevados para os solos do Mondego e que elementos como Cu, Pb, Ni, Zn, Cr e Fe apresentam agora correlações significativas entre si. São de salientar ainda as correlações As-Fe, V-Ni, Ba-Cu, Ba-Ni, Al-Ni, Al-Fe e Pb-Hg.

Estes resultados podem ser parcialmente explicados pelo baixo número de amostras envolvido, mas também por uma menor heterogeneidade geológica e metalogenética da região.

Quadro 3.9 - Matriz de correlação para os solos colhidos na bacia hidrográfica do rio Douro. Os números assinalados a negrito (vermelho tinto e azul escuro) correspondem a valores de coeficiente de correlação iguais ou superiores a 0.5.

	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Mn	Fe	As	Th	Sr	V	Ca	P	La	Cr	Mg	Ba	Ti	B	Al	K	W	Hg
Cu	1	0.07	0.36	<b>0.78</b>	<b>0.76</b>	<b>0.55</b>	<b>0.67</b>	-0.06	-0.22	0.35	<b>0.62</b>	0.26	-0.19	0.01	<b>0.72</b>	<b>0.70</b>	<b>0.51</b>	0.22	0.17	0.05	0.05	-0.25	-0.02
Pb	<b>0.0</b>	1	0.21	-0.02	0.05	0.20	-0.02	0.14	-0.01	0.22	-0.13	-0.01	0.12	0.29	-0.16	-0.07	0.27	-0.31	-0.03	-0.003	0.05	-0.05	0.27
Zn	<b>0.30</b>	<b>0.40</b>	1	0.42	0.46	0.40	0.43	0.18	0.34	0.39	0.26	0.25	0.16	0.46	0.33	<b>0.60</b>	<b>0.51</b>	0.19	0.01	0.32	0.42	-0.21	-0.07
Ni	<b>0.32</b>	<b>-0.05</b>	<b>0.08</b>	1	<b>0.93</b>	<b>0.61</b>	<b>0.83</b>	-0.13	-0.21	0.32	<b>0.65</b>	0.19	-0.31	0.06	<b>0.88</b>	<b>0.82</b>	0.49	0.13	0.11	0.08	-0.01	-0.37	-0.02
Co	<b>0.62</b>	<b>0.02</b>	<b>0.29</b>	<b>0.72</b>	1	<b>0.76</b>	<b>0.78</b>	-0.15	-0.15	0.42	<b>0.59</b>	0.30	-0.19	0.17	<b>0.77</b>	<b>0.83</b>	<b>0.58</b>	0.14	0.03	0.06	0.02	-0.38	-0.10
Mn	<b>0.53</b>	<b>0.24</b>	<b>0.38</b>	<b>0.41</b>	<b>0.68</b>	1	0.46	-0.15	-0.14	0.46	0.27	<b>0.53</b>	0.14	0.17	0.39	<b>0.57</b>	<b>0.56</b>	-0.01	-0.04	-0.05	-0.03	-0.25	-0.18
Fe	<b>0.53</b>	-0.04	0.30	0.44	<b>0.73</b>	0.39	1	0.01	-0.08	0.17	<b>0.77</b>	-0.03	-0.33	0.04	<b>0.84</b>	<b>0.70</b>	0.49	0.21	0.25	0.29	0.04	-0.18	0.19
As	-0.01	-0.01	0.18	-0.08	-0.06	-0.11	0.08	1	0.11	0.05	-0.06	-0.21	0.03	0.06	-0.10	-0.13	0.13	0.03	0.06	0.27	0.25	0.25	0.27
Th	-0.23	-0.06	0.37	-0.19	-0.24	-0.22	-0.12	0.09	1	0.01	-0.02	-0.08	-0.15	<b>0.63</b>	-0.15	0.06	0.06	0.25	-0.03	0.33	0.43	0.19	-0.30
Sr	0.23	0.17	0.36	0.08	0.30	0.26	0.16	0.08	0.13	1	0.27	<b>0.59</b>	0.29	0.31	0.22	0.44	0.48	0.15	-0.05	0.07	0.20	-0.20	-0.10
V	<b>0.58</b>	-0.16	0.11	0.33	<b>0.53</b>	0.16	<b>0.72</b>	0.02	-0.13	0.08	1	0.01	-0.35	-0.08	<b>0.86</b>	<b>0.69</b>	<b>0.50</b>	0.60	0.29	0.45	0.28	-0.13	0.07
Ca	0.45	-0.07	0.05	0.20	0.39	0.29	0.10	-0.19	-0.14	0.47	0.30	1	<b>0.52</b>	0.05	0.05	0.31	0.17	0.03	-0.14	-0.23	-0.03	-0.12	-0.33
P	-0.07	0.00	0.02	-0.11	-0.17	0.03	-0.28	0.00	-0.06	0.30	-0.17	0.37	1	0.05	-0.45	-0.23	-0.06	-0.16	-0.08	-0.05	-0.06	0.02	0.10
La	-0.15	0.16	0.33	-0.11	0.02	0.07	0.03	0.12	<b>0.61</b>	0.31	-0.19	-0.14	0.07	1	-0.10	0.23	0.19	-0.09	0.002	0.02	0.22	-0.05	-0.17
Cr	0.47	-0.16	0.09	<b>0.78</b>	<b>0.75</b>	0.33	<b>0.64</b>	-0.07	-0.24	0.03	<b>0.73</b>	0.34	-0.25	-0.27	1	<b>0.79</b>	<b>0.50</b>	0.39	0.20	0.25	0.16	-0.28	-0.02
Mg	<b>0.53</b>	-0.09	0.22	<b>0.68</b>	<b>0.78</b>	0.38	<b>0.63</b>	0.02	-0.13	0.19	<b>0.64</b>	0.41	-0.21	-0.03	<b>0.84</b>	1	<b>0.56</b>	0.44	0.08	0.27	0.30	-0.34	-0.20
Ba	0.40	0.13	0.44	0.18	0.47	0.40	<b>0.55</b>	0.18	-0.01	0.31	<b>0.52</b>	0.02	-0.07	0.07	0.33	0.40	1	0.32	0.06	0.29	<b>0.58</b>	-0.14	0.03
Ti	0.25	-0.29	0.06	0.07	0.14	-0.12	0.33	0.08	0.17	0.0	<b>0.63</b>	0.12	-0.12	-0.10	0.41	0.44	0.39	1	0.19	<b>0.57</b>	<b>0.70</b>	0.06	-0.11
B	0.12	-0.05	-0.07	0.40	0.18	0.05	0.28	0.12	-0.05	0.07	0.17	-0.04	-0.06	0.05	0.27	0.16	0.01	0.14	1	0.14	0.10	0.30	0.34
Al	0.05	-0.15	0.19	0.02	0.02	-0.10	0.32	0.28	0.31	0.08	0.43	-0.20	-0.01	0.15	0.18	0.21	0.38	<b>0.59</b>	0.15	1	0.48	0.04	0.32
K	0.01	-0.08	0.19	-0.06	0.01	-0.15	0.22	0.24	0.25	0.04	0.34	-0.15	-0.12	0.11	0.16	0.25	<b>0.57</b>	<b>0.78</b>	0.09	<b>0.52</b>	1	0.02	-0.07
W	-0.02	-0.03	-0.07	-0.08	-0.10	-0.10	0.05	0.35	0.15	-0.04	-0.06	-0.08	-0.02	0.09	-0.09	-0.14	-0.01	0.03	0.30	0.11	0.05	1	0.09
Hg	-0.03	0.12	-0.01	0.06	-0.05	0.06	0.10	0.21	-0.22	0.17	-0.01	-0.12	0.25	-0.12	-0.01	-0.14	0.04	-0.11	0.23	0.28	-0.07	0.05	1

*Coeficiente de correlação de Pearson; coeficiente de correlação de Spearman*

Quadro 3.10 - Matriz de correlação para os solos colhidos na bacia hidrográfica do rio Mondego. Os números assinalados a negrito (vermelho tinto e azul escuro) correspondem a valores de coeficiente de correlação iguais ou superiores a 0.5.

	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Mn	Fe	As	Th	Sr	V	Ca	P	La	Cr	Mg	Ba	Ti	B	Al	K	W	Hg
Cu	1	<b>0.59</b>	0.46	<b>0.75</b>	<b>0.81</b>	<b>0.64</b>	<b>0.79</b>	<b>0.51</b>	-0.05	0.28	<b>0.56</b>	-0.07	0.18	0.04	<b>0.61</b>	0.48	<b>0.69</b>	0.12	0.18	0.46	0.33	0.25	0.36
Pb	<b>0.57</b>	1	<b>0.56</b>	<b>0.59</b>	<b>0.59</b>	0.43	<b>0.78</b>	<b>0.56</b>	0.12	-0.12	<b>0.63</b>	-0.19	0.34	0.21	<b>0.58</b>	0.31	0.46	0.15	-0.21	0.48	0.02	0.09	0.48
Zn	<b>0.44</b>	<b>0.62</b>	1	0.32	0.38	0.45	<b>0.66</b>	0.37	<b>0.65</b>	-0.10	<b>0.55</b>	-0.45	0.24	0.45	0.22	<b>0.76</b>	0.45	<b>0.68</b>	-0.16	<b>0.86</b>	<b>0.55</b>	0.09	0.09
Ni	<b>0.81</b>	0.48	0.38	1	<b>0.86</b>	0.45	<b>0.63</b>	0.23	-0.20	0.13	<b>0.58</b>	0.09	0.13	-0.15	<b>0.86</b>	0.42	<b>0.64</b>	-0.13	0.19	0.30	0.13	0.04	0.26
Co	<b>0.78</b>	<b>0.59</b>	0.38	<b>0.88</b>	1	<b>0.64</b>	<b>0.74</b>	0.42	-0.03	0.16	<b>0.56</b>	0.12	0.36	0.10	<b>0.67</b>	0.45	<b>0.53</b>	-0.08	0.15	0.39	0.25	0.21	0.15
Mn	0.36	0.46	0.26	0.39	<b>0.53</b>	1	<b>0.71</b>	<b>0.51</b>	0.17	0.29	<b>0.52</b>	0.12	0.41	0.46	0.23	0.27	<b>0.63</b>	0.13	0.22	0.39	0.22	0.37	0.17
Fe	<b>0.81</b>	<b>0.73</b>	<b>0.65</b>	<b>0.65</b>	<b>0.70</b>	<b>0.57</b>	1	<b>0.66</b>	0.32	0.07	<b>0.82</b>	-0.18	0.46	0.33	<b>0.61</b>	<b>0.56</b>	<b>0.67</b>	0.39	-0.02	<b>0.73</b>	0.35	0.22	0.35
As	0.39	0.49	0.33	0.16	0.17	0.19	<b>0.52</b>	1	0.19	-0.24	0.48	-0.23	0.36	0.29	0.18	0.23	0.38	0.31	-0.12	0.42	0.42	0.25	0.02
Th	-0.18	0.11	<b>0.56</b>	-0.31	-0.19	-0.03	0.18	0.06	1	-0.11	0.27	-0.48	0.16	<b>0.77</b>	-0.24	0.47	0.02	<b>0.68</b>	-0.39	<b>0.72</b>	0.46	0.13	-0.13
Sr	0.05	-0.31	-0.14	0.25	0.15	-0.04	-0.14	-0.24	-0.19	1	0.03	<b>0.51</b>	0.08	0.17	0.00	0.16	0.37	-0.07	<b>0.55</b>	-0.04	0.08	0.43	0.31
V	<b>0.68</b>	<b>0.54</b>	<b>0.55</b>	<b>0.80</b>	<b>0.70</b>	0.36	<b>0.78</b>	0.31	0.05	-0.14	1	0.03	0.34	0.26	<b>0.72</b>	<b>0.55</b>	<b>0.68</b>	0.36	0.08	<b>0.73</b>	0.39	-0.03	0.23
Ca	0.04	-0.30	-0.14	0.27	0.16	-0.05	-0.15	-0.24	-0.21	<b>1.00</b>	-0.12	1	0.18	-0.14	0.11	-0.18	0.13	-0.46	<b>0.56</b>	-0.37	-0.16	-0.13	-0.08
P	0.10	0.35	0.30	0.07	0.14	0.24	0.34	0.25	0.11	-0.10	0.16	-0.11	1	0.17	0.16	0.37	0.08	0.15	-0.02	0.31	0.23	0.23	0.21
La	-0.20	0.30	0.47	-0.23	0.00	0.41	0.21	0.23	<b>0.72</b>	-0.27	0.07	-0.27	0.20	1	-0.27	0.22	0.12	0.40	-0.15	<b>0.51</b>	0.25	0.36	0.09
Cr	<b>0.75</b>	0.47	0.42	<b>0.93</b>	<b>0.75</b>	0.30	<b>0.66</b>	0.22	-0.22	-0.02	<b>0.92</b>	0.00	0.11	-0.21	1	0.35	<b>0.56</b>	-0.11	0.21	0.32	0.09	-0.20	0.32
Mg	<b>0.64</b>	0.19	<b>0.53</b>	<b>0.76</b>	<b>0.57</b>	0.01	<b>0.53</b>	0.19	0.04	0.31	<b>0.74</b>	0.31	0.13	-0.20	<b>0.79</b>	1	0.42	<b>0.60</b>	0.02	<b>0.81</b>	<b>0.78</b>	0.25	0.06
Ba	<b>0.78</b>	0.46	0.48	<b>0.83</b>	<b>0.69</b>	0.36	<b>0.76</b>	0.32	-0.07	-0.05	<b>0.93</b>	-0.04	0.01	-0.09	<b>0.91</b>	<b>0.77</b>	1	0.30	0.38	0.49	0.37	0.16	0.31
Ti	0.24	0.17	<b>0.62</b>	0.14	0.05	-0.13	0.44	0.38	<b>0.53</b>	-0.20	<b>0.54</b>	-0.21	0.08	0.26	0.32	<b>0.56</b>	<b>0.50</b>	1	-0.06	<b>0.79</b>	<b>0.69</b>	0.08	0.11
B	0.06	-0.30	-0.14	0.29	0.19	0.02	-0.09	-0.26	-0.22	<b>0.97</b>	-0.06	<b>0.97</b>	-0.13	-0.27	0.03	0.31	0.03	-0.15	1	-0.13	0.24	-0.09	0.09
Al	0.44	0.45	<b>0.83</b>	0.39	0.36	0.16	<b>0.72</b>	0.36	<b>0.59</b>	-0.16	<b>0.76</b>	-0.17	0.29	0.40	<b>0.53</b>	<b>0.66</b>	<b>0.65</b>	<b>0.85</b>	-0.13	1	<b>0.69</b>	0.11	0.16
K	0.49	0.07	<b>0.50</b>	<b>0.58</b>	0.41	-0.08	0.47	0.28	0.13	0.38	<b>0.65</b>	0.37	0.04	-0.08	<b>0.60</b>	<b>0.90</b>	<b>0.68</b>	<b>0.71</b>	0.42	<b>0.70</b>	1	0.19	-0.16
W	-0.12	-0.10	-0.11	-0.19	0.05	0.31	-0.02	0.29	0.04	0.00	-0.17	-0.03	0.03	0.27	-0.22	-0.10	-0.06	-0.06	-0.03	-0.10	-0.03	1	<b>0.28</b>
Hg	0.24	<b>0.53</b>	0.14	0.13	0.25	0.33	0.38	0.22	-0.12	-0.10	0.17	-0.11	0.18	0.08	0.06	-0.12	0.12	0.16	-0.04	0.18	-0.06	-0.10	1

*Coeficiente de correlação de Pearson; coeficiente de correlação de Spearman*

### 3.3 Estatística descritiva multivariada

Na estatística descritiva multivariada utilizaram-se dois métodos de análise de dados, um método factorial aplicado a variáveis quantitativas, a Análise em Componentes Principais (ACP) e um método aplicado a variáveis qualitativas, a Análise de Correspondências Múltiplas (ACM).

#### 3.3.1 *Análise em Componentes Principais*

Das 221 amostras de solo colhidas a norte do rio Tejo, apenas 21 pertencem à bacia hidrográfica do rio Mondego, facto que inviabiliza a utilização da ACP na procura de associações de variáveis geoquímicas, associações essas passíveis de serem explicadas por um qualquer fenómeno geológico, metalogenético, ambiental, etc, característico da referida bacia.

Consequentemente, efectuaram-se apenas duas ACP, uma com os 109 dados de solos da bacia do Douro e outra com os 221 dados de solos colhidos a norte do rio Tejo. Pretende-se assim a caracterização geoquímica da bacia do Douro em termos de associações de variáveis correlacionadas entre si, e uma análise comparativa dos resultados obtidos pela ACP para os dados a norte do Tejo.

##### 3.3.1.1 Solos a norte do rio Tejo

A matriz inicial dos dados utilizados na ACP foi uma matriz de  $221 \times 23$ , constituída pelas 221 amostras de solo e teores para 23 elementos químicos. A análise foi efectuada em  $\Re^n$ , ou seja, as variáveis projectadas no espaço das amostras. Dos 23 eixos de inércia, também designados eixos factoriais, factores ou componentes principais, extraídos pela ACP, retiveram-se os sete primeiros eixos, que no conjunto explicam aproximadamente 74% da variância total dos dados (Quadro 3.11). O critério utilizado na retenção dos eixos foi o de reter eixos com valor próprio superior a 1 (DAVIS, 1986).



Quadro 3.11 - Valor próprio, percentagem de variância explicada e percentagem de variância explicada acumulada para os sete primeiros eixos da ACP nos solos colhidos a norte do rio Tejo.

Eixos	Val Próp.	% Var. Exp.	% Var. Exp. Acum
1	6.03	26.20	26.20
2	3.00	13.03	39.23
3	2.50	10.87	50.10
4	1.99	8.64	58.74
5	1.36	5.93	64.67
6	1.13	4.91	69.58
7	1.08	4.68	74.26

Val Próp.= valor próprio do factor; % Var. Exp.= % variância explicada pelo factor; % Var. Exp. Acum.= % variância explicada acumulada

A figura 3.10 apresenta as projecções das variáveis nos 5 primeiros planos factoriais. O primeiro plano factorial (F1/F2) mostra as variáveis Ni, Mn, Co, Cr, Mg, Cu, Fe, V, Ba e Zn associadas a F1 e Th, La, Al e Ti associadas ao segundo eixo de inércia (F2). Os restantes elementos estão mal representados no plano. Salientam-se ainda as associações entre Cr-Co e V-Fe-Ba. O segundo plano factorial (F1/F3) mostra a associação de Ca, B e Sr a F3, estando Ca e B fortemente correlacionados entre si. Os terceiros, quartos e quintos planos factoriais (F1/F4, F1/F5 e F1/F6) evidenciam respectivamente a forte correlação do Pb com F4, do Hg com F5 e, W e As com F6. Assim, nos dados de solos a norte do rio Tejo, o primeiro plano factorial parece separar as unidades granitóides (por F2) das restantes unidades geológicas enquanto que o segundo plano factorial, através da associação Ca-B-Sr (em F3) parece representar as rochas carbonatadas, abundantes na zona centro de Portugal. Os restantes eixos não apresentam associações significativas.

### 3.3.1.2 Solos da bacia hidrográfica do rio Douro

A matriz inicial dos dados utilizados na ACP foi uma matriz de dimensão 109 x 23, constituída pelas 109 amostras de solo e teores para 23 elementos químicos sendo a análise efectuada em  $\mathbb{R}^n$ . Dos 23 eixos de inércia extraídos pela ACP, retiveram-se os sete primeiros eixos, de valor próprio superior a 1 (DAVIS, 1986), que no conjunto explicam aproximadamente 76% da variância total dos dados. O Quadro 3.12 apresenta os valores próprios e variâncias explicadas para os eixos retidos.

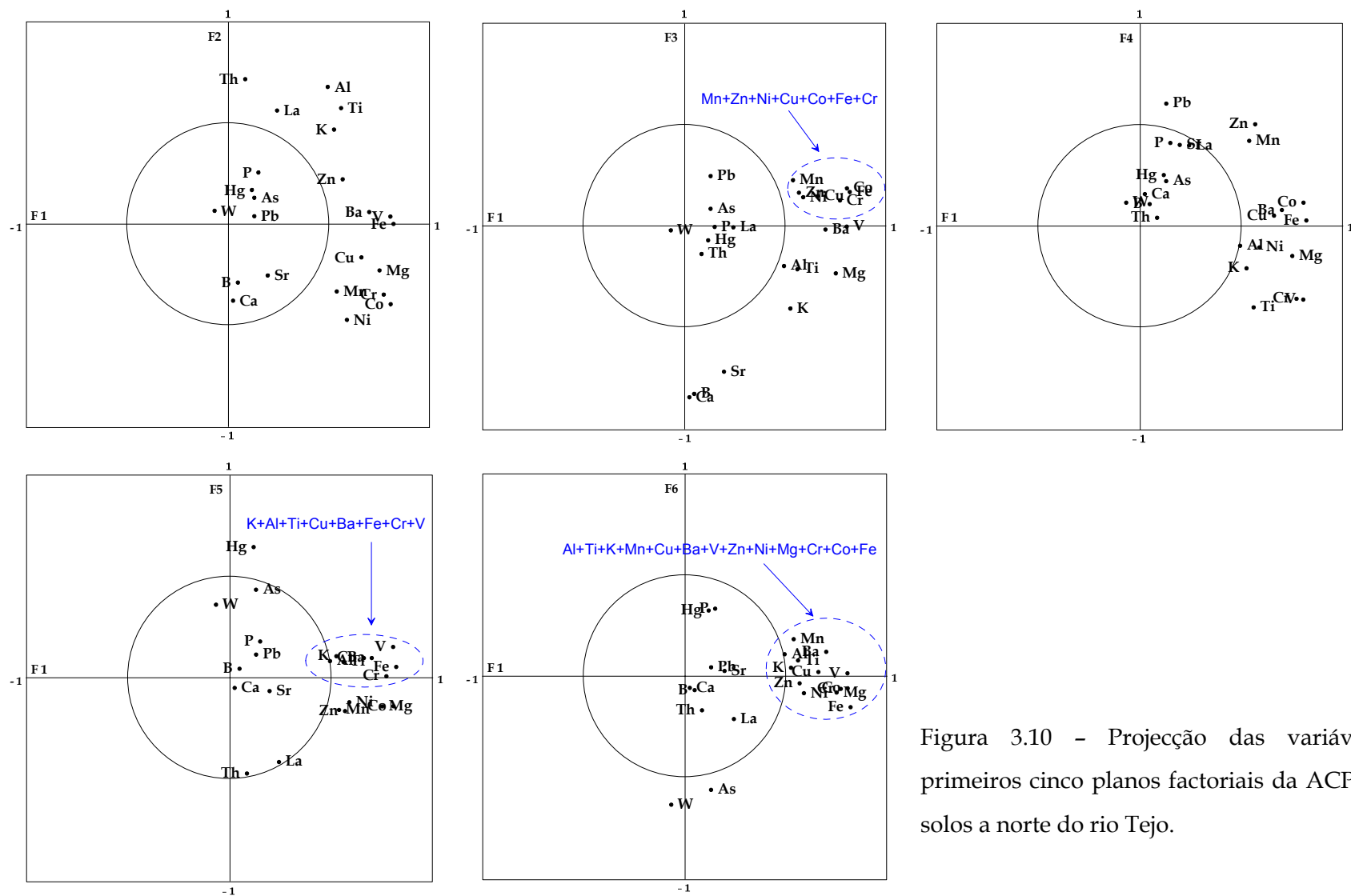


Figura 3.10 - Projecção das variáveis nos primeiros cinco planos factoriais da ACP para os solos a norte do rio Tejo.

Quadro 3.12 - Valor próprio, percentagem de variância explicada e percentagem de variância explicada acumulada para os sete primeiros eixos da ACP, nos solos da bacia hidrográfica do rio Douro.

Eixos	Val Próp.	% Var. Exp.	% Var. Exp. Acum
1	6.14	26.70	26.70
2	3.10	13.48	40.18
3	2.51	10.90	51.08
4	1.75	7.62	58.70
5	1.62	7.06	65.76
6	1.39	6.06	71.82
7	1.06	4.61	76.43

Val Próp.= valor próprio do factor; % Var. Exp.= % variância explicada pelo factor; % Var. Exp. Acum.= % variância explicada acumulada

A figura 3.11 apresenta as projecções das variáveis nos 5 primeiros planos factoriais. O primeiro plano factorial (F1/F2) mostra as variáveis Ni, Mn, Co, Cr, Mg, Cu, Fe, V e Ba associadas a F1 e Th, Al, Ti e K associadas ao segundo eixo de inércia (F2). Os restantes elementos estão mal representados no plano. Salientam-se ainda as associações entre K-Al, Cr-Mg e V-Fe, provavelmente a reflectir a composição mineralógica das rochas da região (potássio e alumínio ligados aos granitos, crómio e magnésio às rochas ultrabásicas e o vanádio possivelmente associado aos depósitos de ferro, pois o elemento ocorre frequentemente associado à magnetite). No geral, este resultado é semelhante ao obtido nos solos a norte do rio Tejo. O segundo plano factorial (F1/F3) mostra a associação de Pb, La, Zn e Sr a F3, estando Pb-La e Zn-Sr fortemente correlacionados entre si. Os terceiro e quarto planos factoriais (F1/F4 e F1/F5) evidenciam respectivamente a correlação de Hg e B com F4, e de P e Ca com F5. O quinto plano factorial não adiciona informação relevante à que foi obtida pelos eixos anteriores.

Na globalidade, os resultados obtidos para os solos da bacia do rio Douro são diferentes dos resultados nos solos a norte do rio Tejo, no sentido de que as grandes associações de variáveis são equivalentes (primeiro plano factorial a separar as grandes unidades geológicas) mas as associações menores (provavelmente reflectindo variações geoquímicas a uma escala menor) são diferentes. Uma melhor compreensão do significado destas associações, poderá ser conseguida mediante o estudo da distribuição espacial destas relações entre variáveis, nomeadamente através duma cartografia de factores.

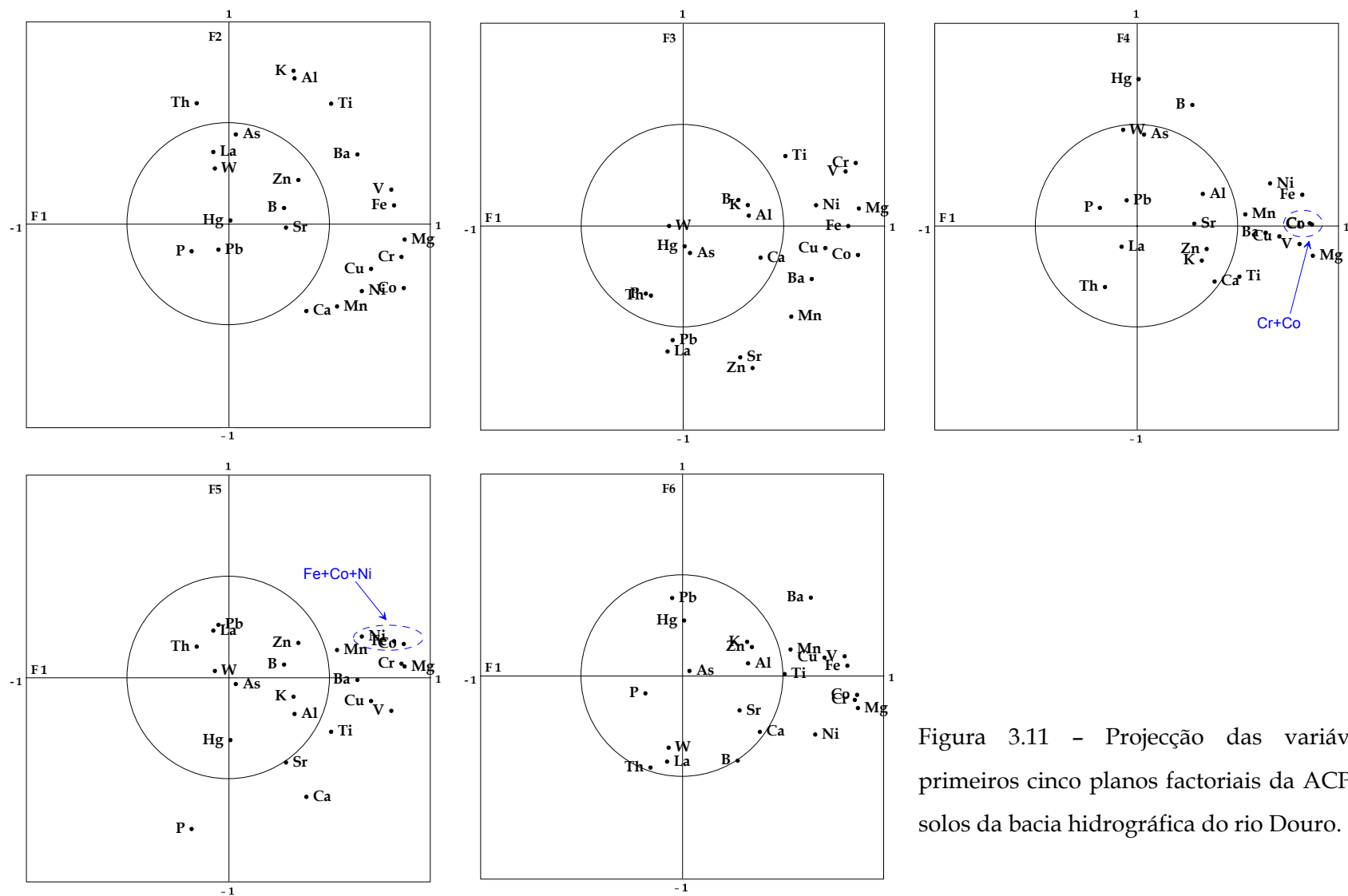


Figura 3.11 - Projecção das variáveis nos primeiros cinco planos factoriais da ACP para os solos da bacia hidrográfica do rio Douro.

### 3.3.2 *Análise de Correspondências Múltiplas*

Das 221 amostras de solo colhidas a norte do rio Tejo, apenas 21 pertencem à bacia hidrográfica do rio Mondego, facto que inviabiliza também a utilização da ACM na procura de associações de variáveis geoquímicas, no caso, variáveis que foram categorizadas e tratadas como variáveis discretas.

O objectivo principal na utilização desta técnica de análise de dados, foi o de caracterizar os solos em termos do seu conteúdo em elementos químicos, quer com um carácter de nutrientes para a vinha quer com um carácter de toxicidade, visivelmente um objectivo mais específico do que o subjacente à aplicação da ACP aos mesmos dados. Consequentemente, a ACM foi apenas utilizada para a bacia hidrográfica do rio Douro.

#### 3.3.2.1 *Análise estrutural da matriz de dados geoquímicos dos solos da bacia hidrográfica do rio Douro*

Pretende-se neste ponto a caracterização geoquímica dos solos da bacia hidrográfica do rio Douro em termos de carência ou toxicidade dos elementos químicos presentes. A abordagem utilizada não possui um carácter agronómico pois os solos estudados não são solos agrícolas mas sim solos “naturais”, formados por variados processos pedogenéticos a partir dum substrato rochoso. É essencialmente uma abordagem geoquímica que integra apenas os teores totais dos elementos no solo e em que se procuram estabelecer relações de proximidade entre as diferentes variáveis categóricas num espaço multidimensional. Posteriormente, pretende-se conhecer a distribuição das associações encontradas dentro da bacia, de forma a poder relacionar estes resultados com os fenómenos naturais subjacentes.

Para a caracterização geoquímica dos solos em termos de quantidades relativas em elementos nutrientes ou potencialmente tóxicos para as vinhas, utilizaram-se valores de referência indicados em várias referências bibliográficas (INÁCIO FERREIRA, 2004; SWARTJES, 1999; KILBY, 1998; REIMANN and CARITAT, 1998). Estes valores tabelados permitiram a categorização das variáveis, ou seja, a divisão de cada variável em classes de teores químicos em que os limites das classes utilizados correspondem aos valores referidos na bibliografia (valores de referência).

Dos 32 elementos analisados, incluem-se neste estudo apenas elementos nutrientes da vinha (P, K, Mg, Fe, B e Mn), elementos tóxicos para a vinha (Pb, Ni, Cr, As e V) e elementos que sendo nutrientes essenciais para a vinha, são tóxicos quando presentes em excesso no solo (Ca, Co, Cu e Zn).

Tal como foi referido anteriormente, a categorização das variáveis geoquímicas consistiu na divisão da cada uma das populações em classes de concentração, sendo os limites das classes definidos por valores de carência ou toxicidade indicados na bibliografia. Estabeleceram-se então as classes de *Carência*, *Ótimo*, *Normal*, *Excesso* e *Toxicidade*, codificadas respectivamente com os códigos 1, 2, 3, 4 e 5. A classe *Carência* corresponde a valores para os quais o solo é considerado carente no elemento. A classe *Ótimo* corresponde a uma restrição da classe *Normal*, referida apenas para alguns nutrientes. A classe *Excesso* corresponde a um intervalo de concentrações tais que, embora não sejam passíveis de destruir a planta, interferem no seu normal desenvolvimento. A partir deste intervalo os teores são considerados tóxicos provocando a morte da planta, definindo a classe *Toxicidade*.

Quadro 3.13. Valores de referência utilizados na categorização das variáveis geoquímicas (Inácio Ferreira, 2004; Swartjes, 1999; Kilby, 1998; Reimann and Caritat, 1998).

	Carência	Ótimo	Normal	Excesso	Tóxico
Cu (ppm)	≤ 5		≤ 28	≤100	> 100
Zn (ppm)	≤ 15	≤ 50	≤300		> 300
Co (ppm)	≤ 5		≤ 50		> 50
Mn (ppm)	≤20	≤352	≤1500	>1500	
As (ppm)			≤ 20		> 20
V (ppm)			≤ 50		> 50
Ca (%)	≤ 0.5		> 0.5	>3.57	
P (%)	≤ 0.1		> 0.1	>0.57	
Cr (ppm)			≤ 100		> 100
Mg (%)	≤ 0.20		≤ 1.22	> 1.22	
K (%)	≤ 1		> 1	>5.77	

O quadro 3.13 resume os valores de referência utilizados como limites de classes de concentração, para cada variável geoquímica. Os valores a vermelho correspondem a valores indicados como limite inferior da classe de excesso, mas que para os elementos referidos resultaram em classes vazias. O quadro 3.14 mostra o número de categorias resultante da categorização.

A análise exploratória dos dados, revelou que alguns elementos apresentavam todos os seus valores dentro da mesma classe, caso do Ni (valores sempre abaixo do limite de toxicidade), Fe (valores sempre acima do limite mínimo da classe mais elevada), Pb (valores sempre abaixo do limite de toxicidade) e B (valores na classe de carência), pelo que foram retirados da ACM. Estes elementos serão no entanto considerados na caracterização final dos solos.

Quadro 3.14. Categorização das variáveis geoquímicas.

	Carência código 1	Ótimo código 2	Normal código 3	Excesso código 4	Tóxico código 5
Cu	Cu1	.....	Cu 3	Cu 4	Cu 5
Zn	Zn 1	Zn 2	Zn 3	.....	Zn 5
Co	Co 1	.....	Co 3	.....	Co 5
Mn	Mn 1	Mn 2	Mn 3	Mn 4	.....
As	.....	.....	As 3	.....	As 5
V	.....	.....	V 3	.....	V 5
Ca	Ca 1	.....	Ca 3	.....	.....
P	P 1	.....	P 3	.....	.....
Cr	.....	.....	Cr 3	.....	Cr 5
Mg	Mg 1	.....	Mg 3	Mg 4	.....
K	K 1	.....	K 3	.....	.....

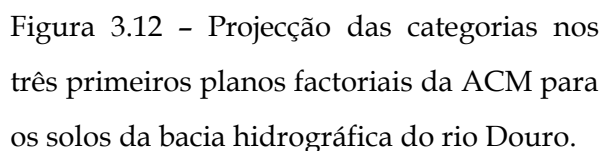
Dos 10 eixos de inércia extraídos pela ACM, retiveram-se os quatro primeiros eixos, que no conjunto explicam aproximadamente 75% da variância total dos dados (Quadro 3.15).

Quadro 3.15. Valor próprio, percentagem de variância explicada e percentagem de variância explicada acumulada para os quatro primeiros eixos da ACM, nos solos da bacia hidrográfica do rio Douro.

Eixos	Valor Próprio	% Var. Exp.	% Var. Exp. Acum.
1	0.11	41.77	41.77
2	0.05	19.08	60.85
3	0.03	9.10	69.95
4	0.02	5.70	75.65

A figura 3.12 apresenta as projecções das categorias nos três primeiros planos factoriais da ACM (F1/F2, F1/F3 e F1/F4). As projecções no primeiro plano factorial mostram que o 1º eixo de inércia (F1) opõe os valores baixos aos valores altos (classes de *carência* e *ótimo* em oposição às classes de *excesso* e *toxicidade*), enquanto que o eixo F2

Será interessante ver de que forma as associações existentes na ACM, se distribuem no espaço da bacia hidrográfica do rio Douro.







## Capítulo 4 \_ CARTOGRAFIA

### 4.1 Cartografia Geoquímica

Pretende-se neste ponto a caracterização geoquímica regional de ambas as bacias hidrográficas. Para tal, elaboraram-se cartas geoquímicas (ou cartas de teores) de cada um dos elementos químicos em estudo, para ambas as bacias. No entanto, o diminuto número de amostras existente na bacia hidrográfica do Mondego condicionou a abordagem utilizada. Assim, de forma a entrar com a estrutura espacial dos dados na estimação de teores para locais não amostrados, calcularam-se variogramas para a totalidade dos dados existentes a norte do rio Tejo. Para cada variável, o modelo de variabilidade espacial deduzido dos variogramas é assim comum às duas bacias, um modelo que reflecte a variabilidade espacial a grande escala. Esse modelo foi utilizado na estimação dos teores em locais não amostrados.

#### *4.1.1 Modelação espacial para a cartografia geoquímica*

Assumindo que as variáveis geoquímicas possuem características de variáveis regionalizadas, isto é, que dependem fortemente da sua localização espacial, foi necessário determinar o modelo de variabilidade espacial para cada uma das variáveis. Para tal, calcularam-se variogramas experimentais em várias direcções aos quais se ajustou um modelo teórico de variabilidade espacial. A procura das direcções para o cálculo dos variogramas experimentais, baseou-se essencialmente nas características geomorfológicas, geológicas e tectónicas das duas bacias hidrográficas.

Assim, calcularam-se variogramas experimentais em múltiplas direcções pois a malha de amostragem é irregular e de baixa densidade, das quais se retiveram as direcções 5°, 50°, 95° e 140° correspondentes respectivamente a N85°E, N40°E, N5°W e N50°W, como as mais importantes em termos de variabilidade espacial dos dados. Aos variogramas experimentais ajustaram-se modelos teóricos de variabilidade espacial cujos parâmetros característicos, para cada variável geoquímica, estão sintetizados nos quadros 4.1 e 4.2. As figuras 4.1 a 4.5 apresentam apenas os variogramas calculados nas direcções de maior e menor amplitude, para cada uma das variáveis geoquímicas.

Quadro 4.1 - Parâmetros característicos do modelo teórico de variabilidade espacial, composto por duas componentes, ajustado aos variogramas experimentais calculados nas direcções 5°, 50°, 95° e 140°.

Var.	C <sub>0</sub>	C1	A1	Dir.1	Anis.1
Al	0.5	2.04	93000	95°	1.5
Ni	50	1413	73000	95°	2.5
Zn	700	834	10500	95°	3.7
Ba	1000	601	58000	95°	1.6
Pb	50	188.6	64000	5°	1.5
Cu	150	214	80000	5°	1.5
K	0.042	0.0337	50000	5°	1.9
V	250	290	42000	5°	1.2
As	500	620	41000	5°	1.4
Cr	150	537	49000	140°	2.3
Sr	75	234	51000	140°	1.7
Fe	0.7	0.66	60000	140°	1.5
W	0.7	11	47000	140°	1.3
Mn	45000	165408	87000	50°	1.3
P	0.001	0.0005	53000	50°	2.5

*Var.= variável; C<sub>0</sub>= efeito de pepita (expresso em %<sup>2</sup> para Al, K, Fe e P, em ppm<sup>2</sup> para as restantes variáveis); C1= patamar (expresso em %<sup>2</sup> para Al, K, Fe e P, em ppm<sup>2</sup> para as restantes variáveis); A1= amplitude do eixo maior da elipse (em metros); Dir.1= Direcção do eixo maior da elipse; Anis1= Coeficiente de anisotropia= eixo maior/eixo menor.*

Analisando a globalidade dos variogramas obtidos verifica-se que, para as variáveis Al, Ni, Zn, Ba, Pb, Cu, K, V, As, Cr, Sr, Fe, W, Mn e P, (Quadro 4.1) o modelo teórico ajustado corresponde a um modelo esférico constituído por duas componentes espaciais de variabilidade; um efeito de pepita (C<sub>0</sub>) reflectindo os fenómenos à escala da amostra e uma estrutura (C1) com uma anisotropia geométrica (reflectindo os fenómenos regionais) cujo eixo maior da elipse corresponde à direcção 95° (N5°W) para Al, Ni, Ba e Zn, à direcção 5° (N85°E) para Pb, Cu, K, V e As, à direcção 140° (N50°W) para Cr, Sr, Fe e W, e à direcção 50° (N50°E) para Mn e P. No caso das variáveis Th, Ti, Ca, Co, Mg, La e Hg, (Quadro 4.2) o modelo teórico ajustado aos variogramas experimentais corresponde a um modelo esférico constituído por três componentes espaciais; um efeito de pepita (C<sub>0</sub>) e duas estruturas com anisotropia geométrica, sendo que a primeira estrutura (C1) apresenta um eixo maior na direcção 95° (N5°W) para o Th, na direcção 5° (N85°E) para Ti e Hg, na direcção 50° (N40°E) para Ca, Co e Mg, e na direcção 140° (N50°W) para o La, enquanto que a segunda estrutura anisotrópica (C2) apresenta um eixo maior na direcção 95° (N5°W) para o Th, Ti, Ca, Co e Mg, na direcção 5° (N85°E) para o Hg, e na direcção 140° (N50°W) para o La.

Quadro 4.2 - Parâmetros característicos do modelo teórico de variabilidade espacial, composto por três componentes, ajustado aos variogramas experimentais calculados nas direcções 5°, 50°, 95° e 140°.

Var.	C <sub>0</sub>	C1	A1	Dir.1	Anis.1	C2	A2	Dir.2	Anis.2
Th	12	40	68000	95°	2.9	51	72000	95°	1.5
Ti	0.0017	0.0010	38000	5°	1.7	0.0015	80000	95°	1.5
Ca	0.9	1.4	110000	50°	1.7	1.55	130000	95°	1.5
Co	15.21	10.49	69000	50°	2.8	33	144000	95°	1.7
Mg	0.06	0.05	99000	50°	2.4	0.049	119000	95°	2.4
Hg	550	339	37000	5°	2.2	400	71000	5°	1.5
La	150	190	40000	140°	1.1	120	85000	140°	1.1

Var.= variável; C<sub>0</sub>= efeito de pepita (expresso em %<sup>2</sup> para Ti, Ca e Mg, em ppb<sup>2</sup> para Hg, em ppm<sup>2</sup> para as restantes variáveis); C1= patamar da 1ª estrutura (expresso em %<sup>2</sup> para Ti, Ca e Mg, em ppb<sup>2</sup> para Hg, em ppm<sup>2</sup> para as restantes variáveis); A1= amplitude do eixo maior da elipse (em metros), para a 1ª estrutura; Dir.1= direcção do eixo maior da elipse na 1ª estrutura; Anis.1= Coeficiente de anisotropia= eixo maior/eixo menor, da 1ª estrutura; C2= patamar da 2ª estrutura (expresso em %<sup>2</sup> para Ti, Ca e Mg, em ppb<sup>2</sup> para Hg, em ppm<sup>2</sup> para as restantes variáveis); A2= amplitude do eixo maior da elipse (em metros), para a 2ª estrutura; Dir.2= direcção do eixo maior da elipse na 2ª estrutura; Anis.2= Coeficiente de anisotropia= eixo maior/eixo menor, da 2ª estrutura.

#### 4.1.2 Estimação das concentrações por krigagem normal

A elaboração de cartas geoquímicas envolve a estimação de teores em locais não amostrados. O método de interpolação utilizado foi a krigagem normal (ou krigagem ordinária, KO). É um método de interpolação que tem normalmente um efeito de “smoothing” sobre os valores reais, isto é, sobrestima os valores baixos e subestima os valores altos (ISAACS and SRIVASTAVA 1989). No entanto, considerando que os dados em estudo são dados de fundo geoquímico, isto é, os solos foram amostrados apenas em locais passíveis de reflectir com fidelidade a sua componente geogénica, é razoável assumir que, no caso, este interpolador conduza em média a erros de estimação nulos.

A estimação obedeceu a uma malha regular de 1928 × 1234 m, resultando num total de 1965 pontos estimados.

As figuras 4.6 a 4.13 apresentam as cartas geoquímicas estimadas por krigagem normal. Os valores de concentração correspondentes às curvas de isoteores correspondem aos percentis 25, 50, 75, 85, 90, 92, 94 e 96 da população de dados, para cada variável geoquímica.

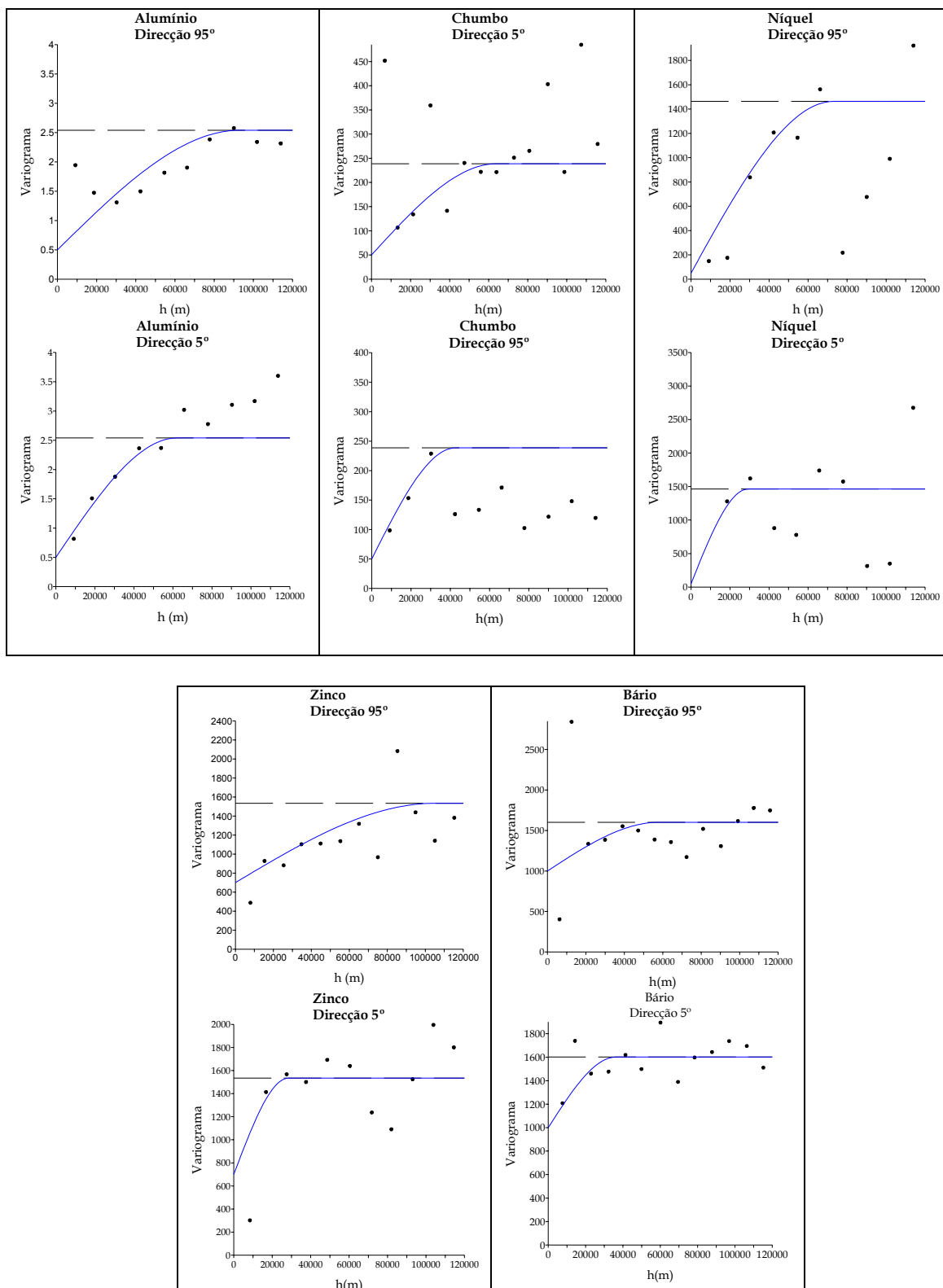


Figura 4.1 – Variogramas experimentais calculados para as variáveis Al, Ni, Zn, Ba e Pb. A linha a azul corresponde ao modelo teórico de variabilidade ajustado aos variogramas experimentais.

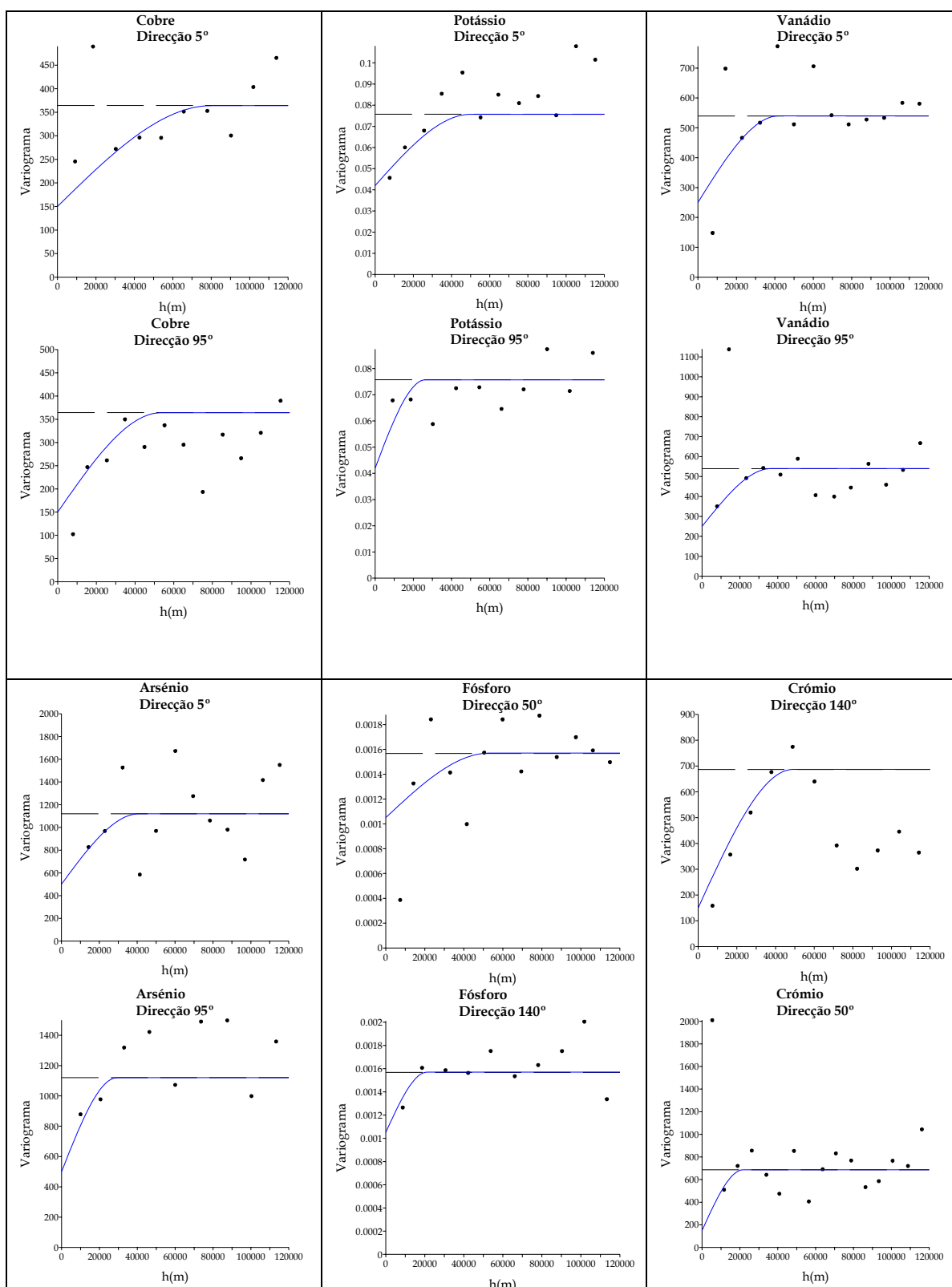


Figura 4.2 – Variogramas experimentais calculados para as variáveis Cu, K, V, As, P e Cr. A linha a azul corresponde ao modelo teórico de variabilidade ajustado aos variogramas experimentais.

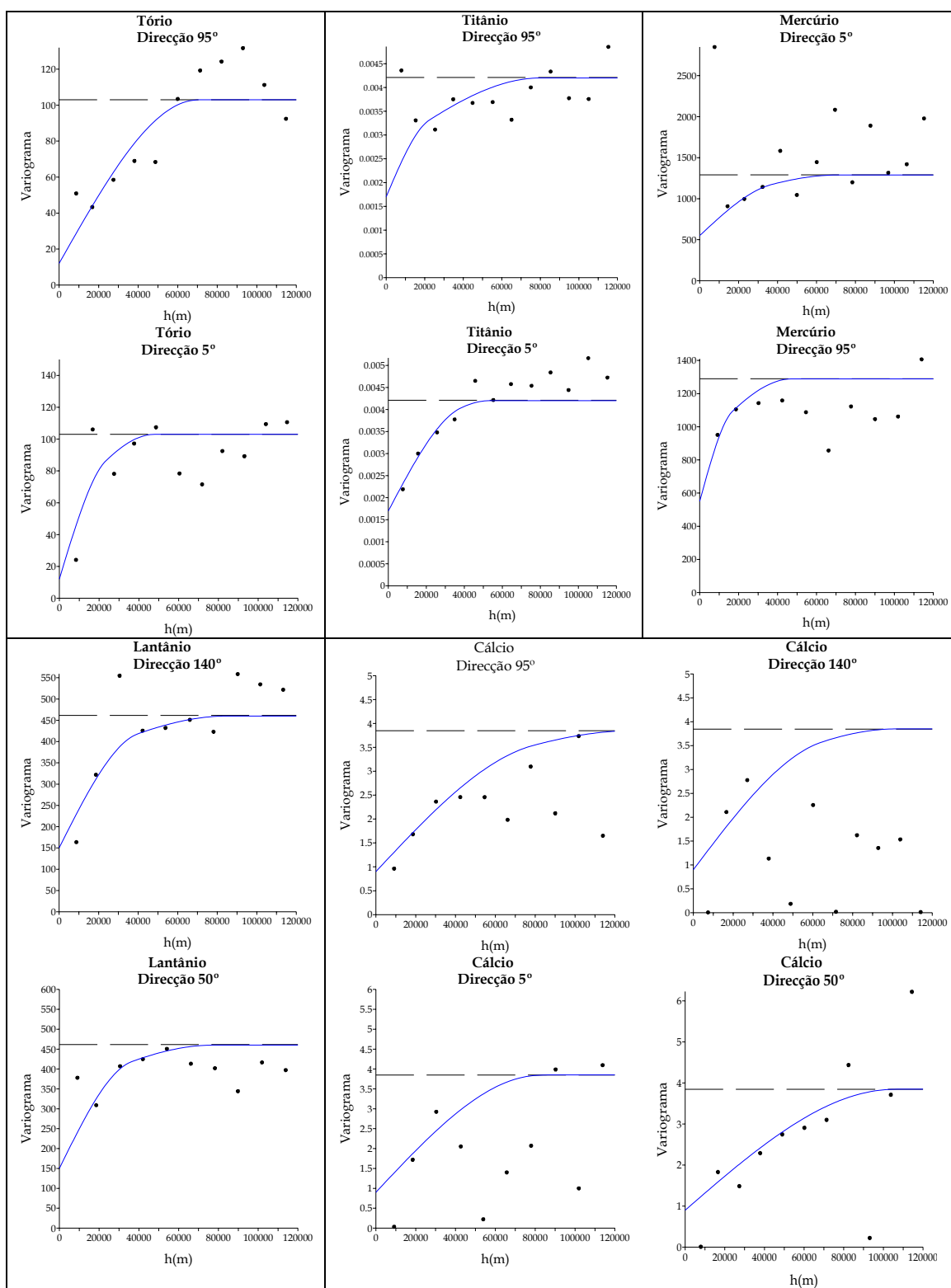


Figura 4.3 – Variogramas experimentais calculados para as variáveis Th, Ti, Hg, La e Ca. A linha a azul corresponde ao modelo teórico de variabilidade ajustado aos variogramas experimentais.

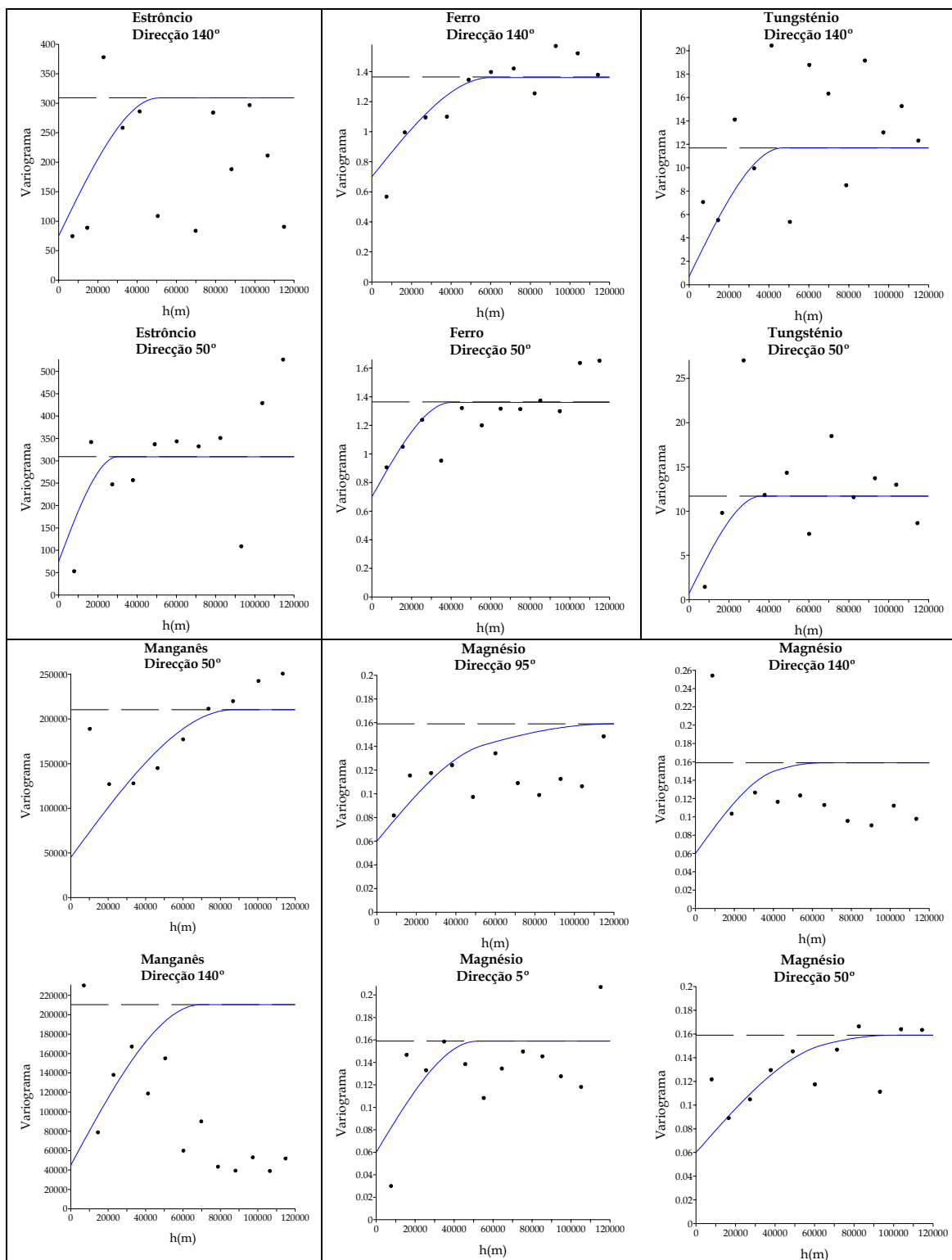


Figura 4.4 – Variogramas experimentais calculados para as variáveis Sr, Fe, W, Mn e Mg. A linha a azul corresponde ao modelo teórico de variabilidade ajustado aos variogramas experimentais.



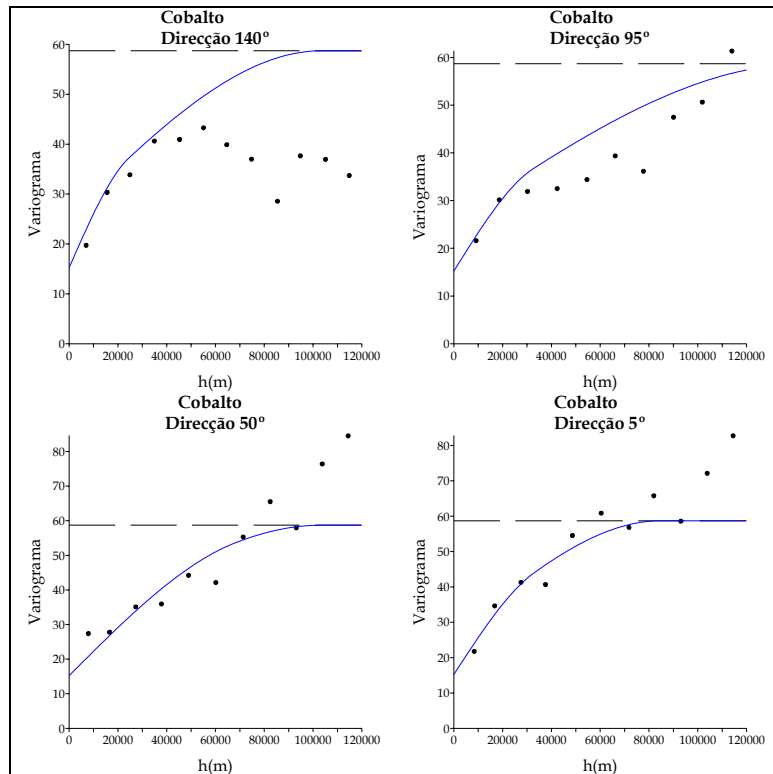


Figura 4.5 – Variogramas experimentais calculados para a variável Co. A linha a azul corresponde ao modelo teórico de variabilidade ajustado aos variogramas experimentais.

A análise das várias cartas geoquímicas permite verificar que, na generalidade os padrões de distribuição das concentrações são mais uniformes para a BH do rio Douro e mais variáveis na BH do rio Mondego. Uma das razões para a menor uniformidade poderá ser o pequeno número de amostras colhido na referida bacia, aliado a uma maior variabilidade geológica, pelo menos à escala local. No entanto alguns aspectos serão de salientar:

(i) na BH do rio Mondego as variáveis Ca e Sr parecem definir as unidades carbonatadas da Orla Mesoceno-zóica.

(ii) na mesma bacia, a distribuição espacial das concentrações para as variáveis Al, Ti, Th e La separa as unidades granitóides das restantes unidades geológicas. As concentrações mais elevadas nestes elementos coincidem espacialmente com as unidades granitóides.

(iii) Zn, As e W poderão estar associados a mineralizações que ocorrem em ambiente granítico na ZCI, tal como referido no ponto 1.4 do Capítulo I.

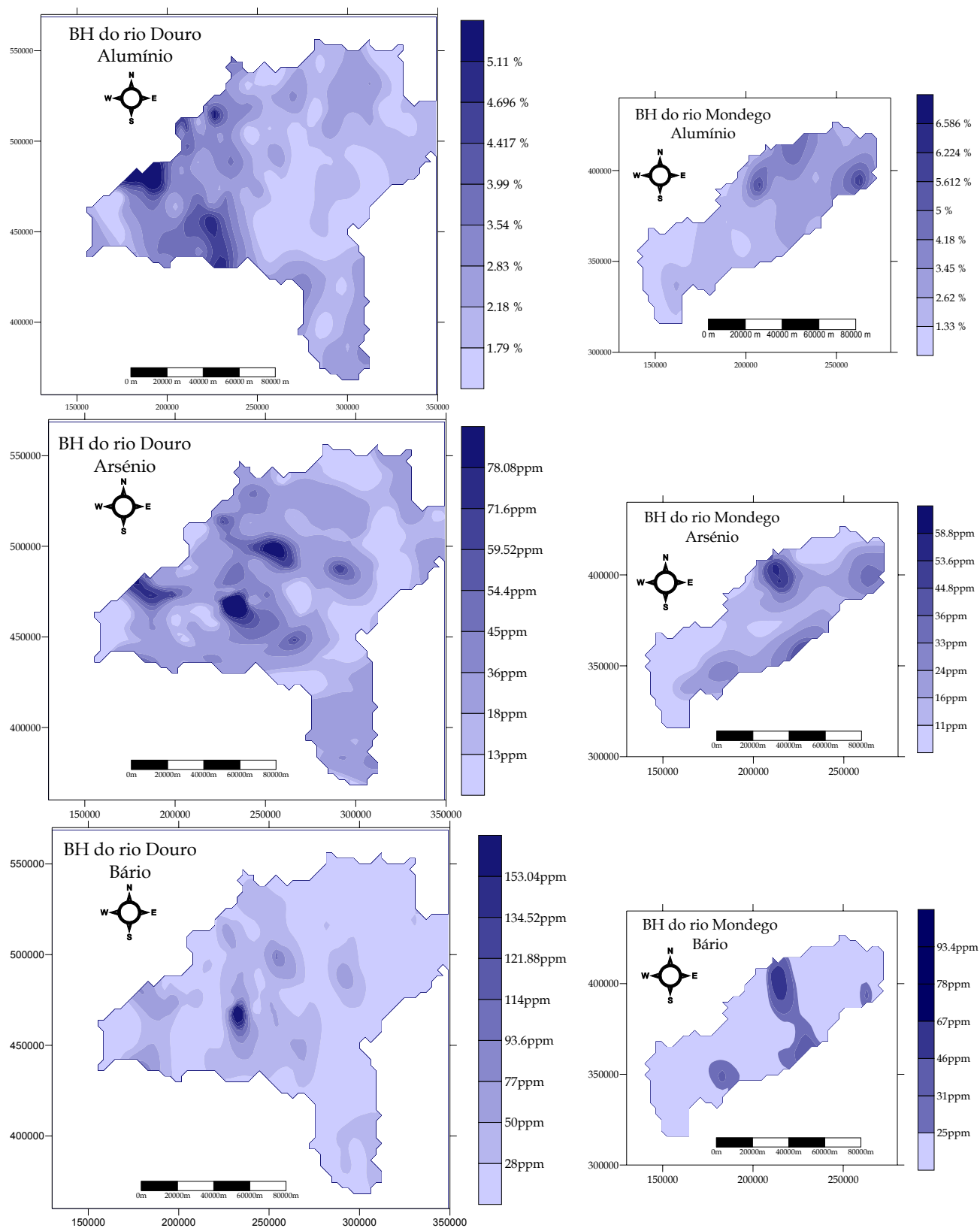


Figura 4.6 - Carta geoquímica do alumínio, arsénio e bário para as bacias hidrográficas (BH) dos rios Douro e Mondego.

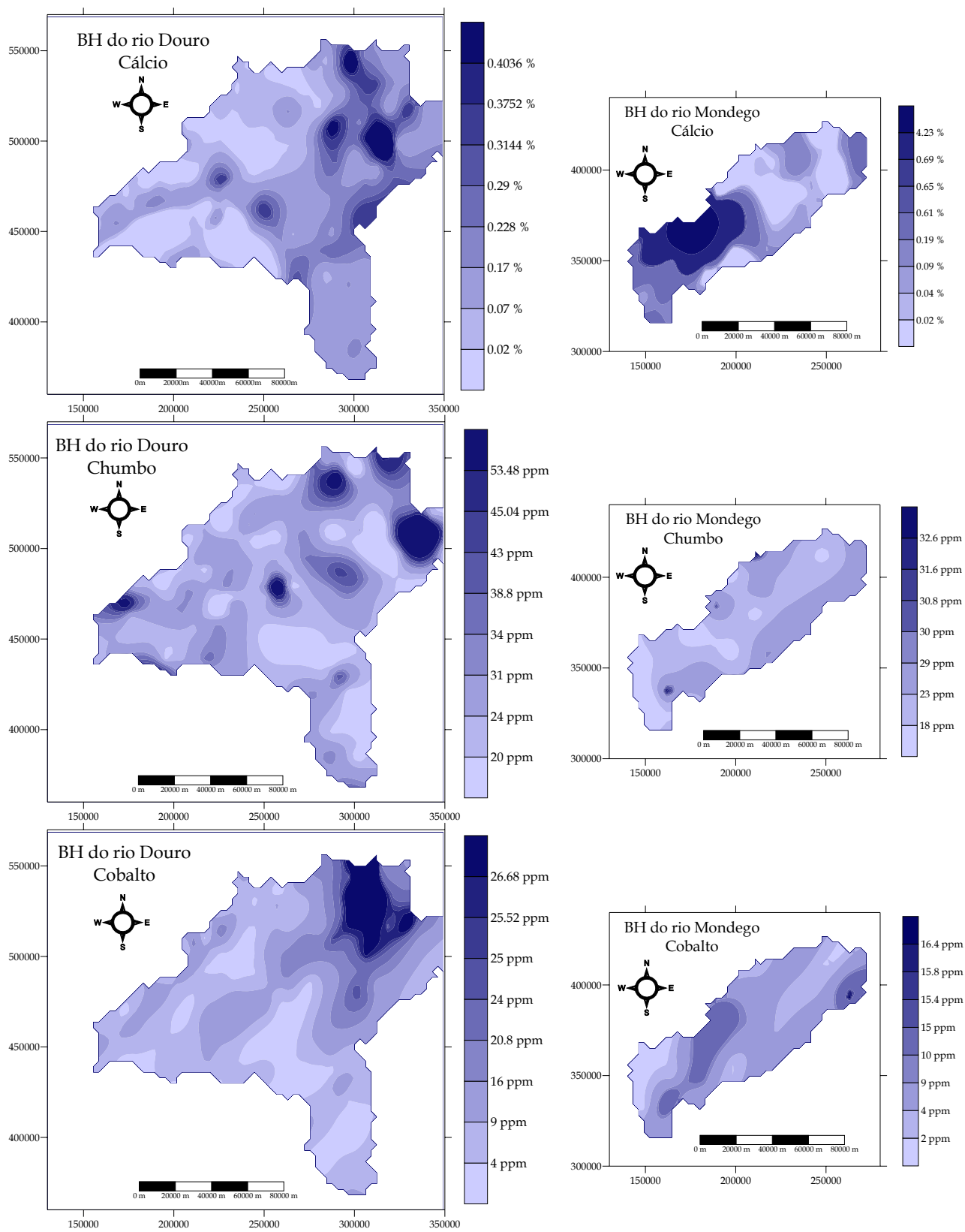


Figura 4.7 - Carta geoquímica do cálcio, chumbo e cobalto para as bacias hidrográficas (BH) dos rios Douro e Mondego.

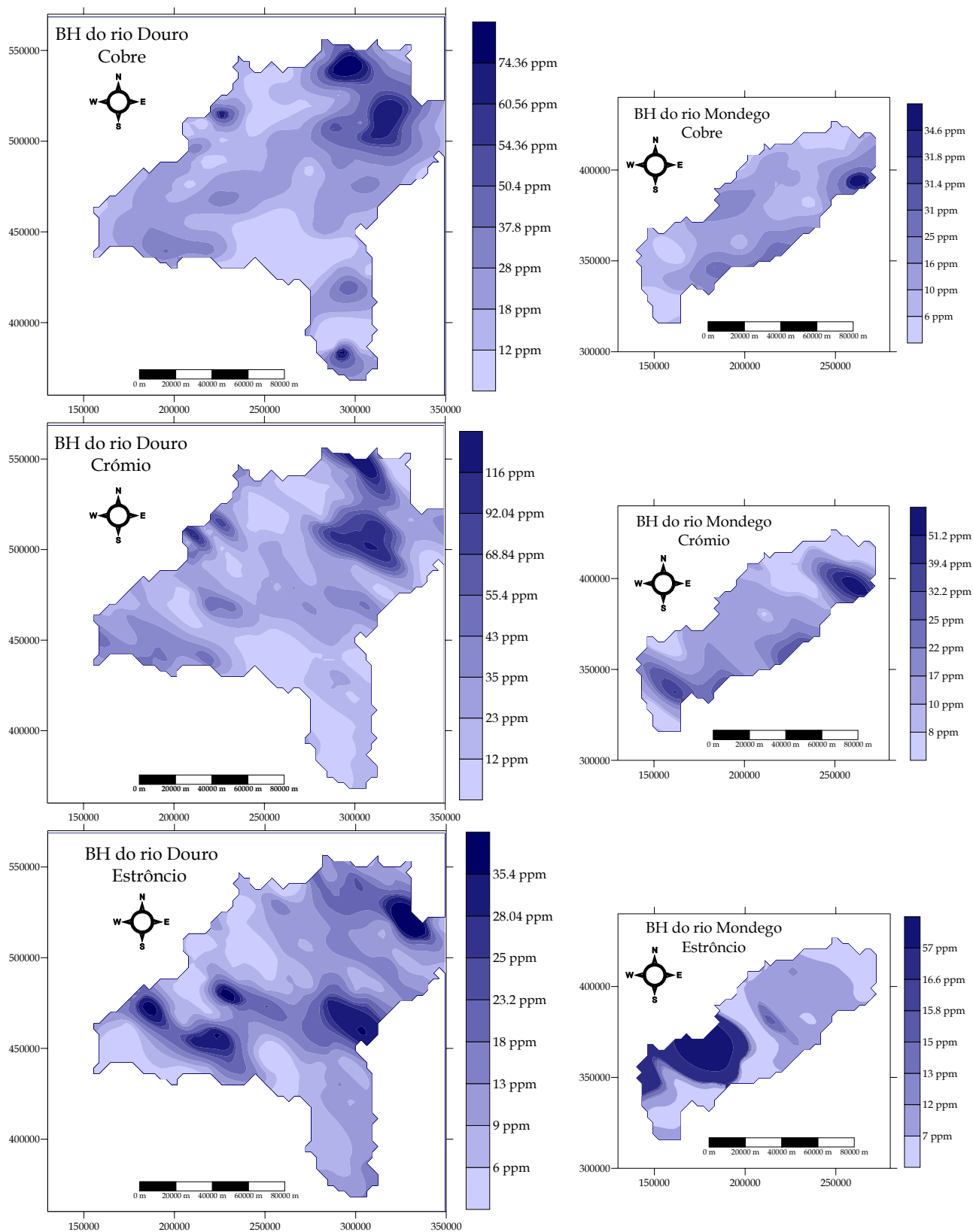


Figura 4.8 - Carta geoquímica do cobre, crómio e estrôncio, para as bacias hidrográficas (BH) dos rios Douro e Mondego.

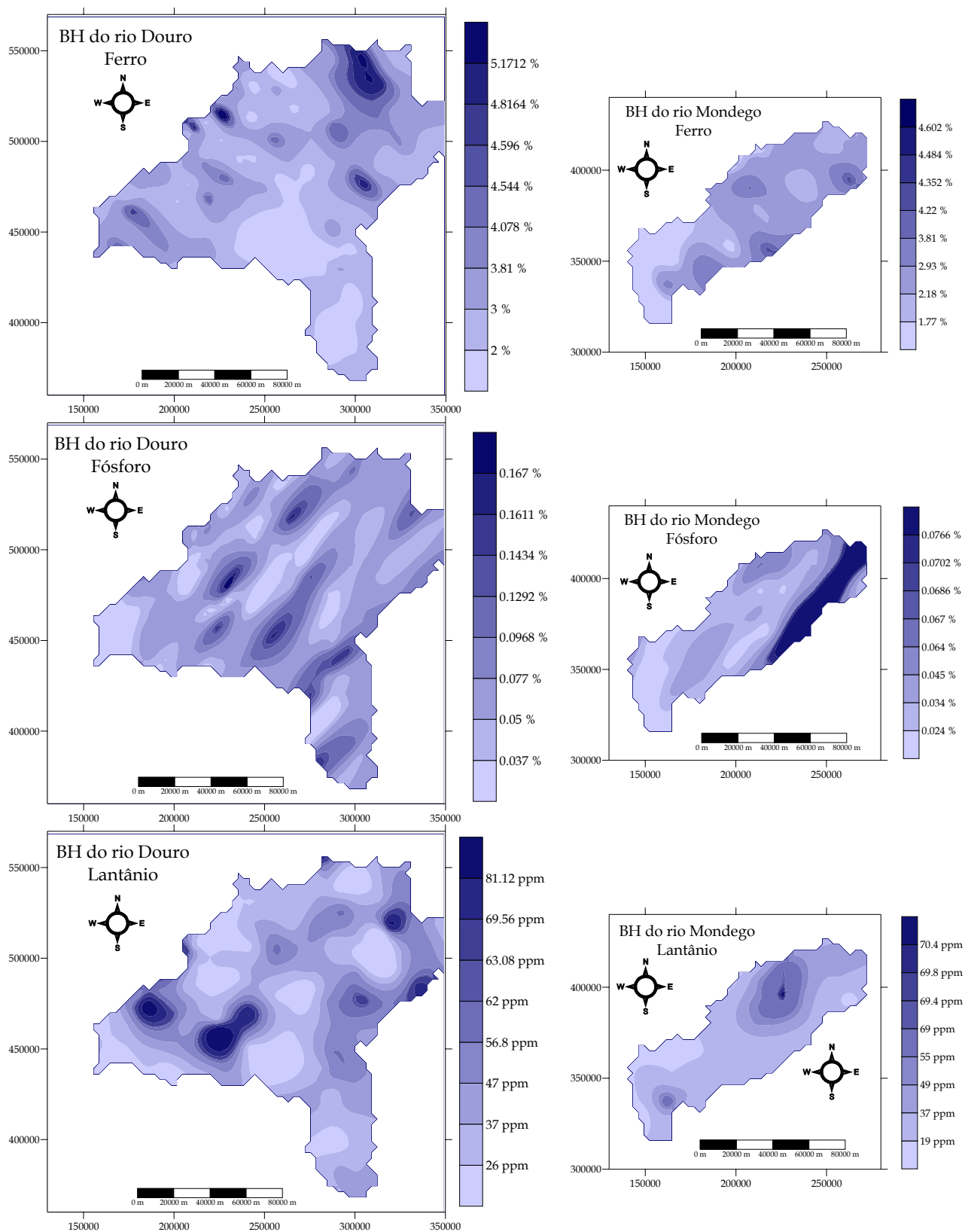


Figura 4.9 - Carta geoquímica do ferro, fósforo e lantânio para as bacias hidrográficas (BH) dos rios Douro e Mondego.

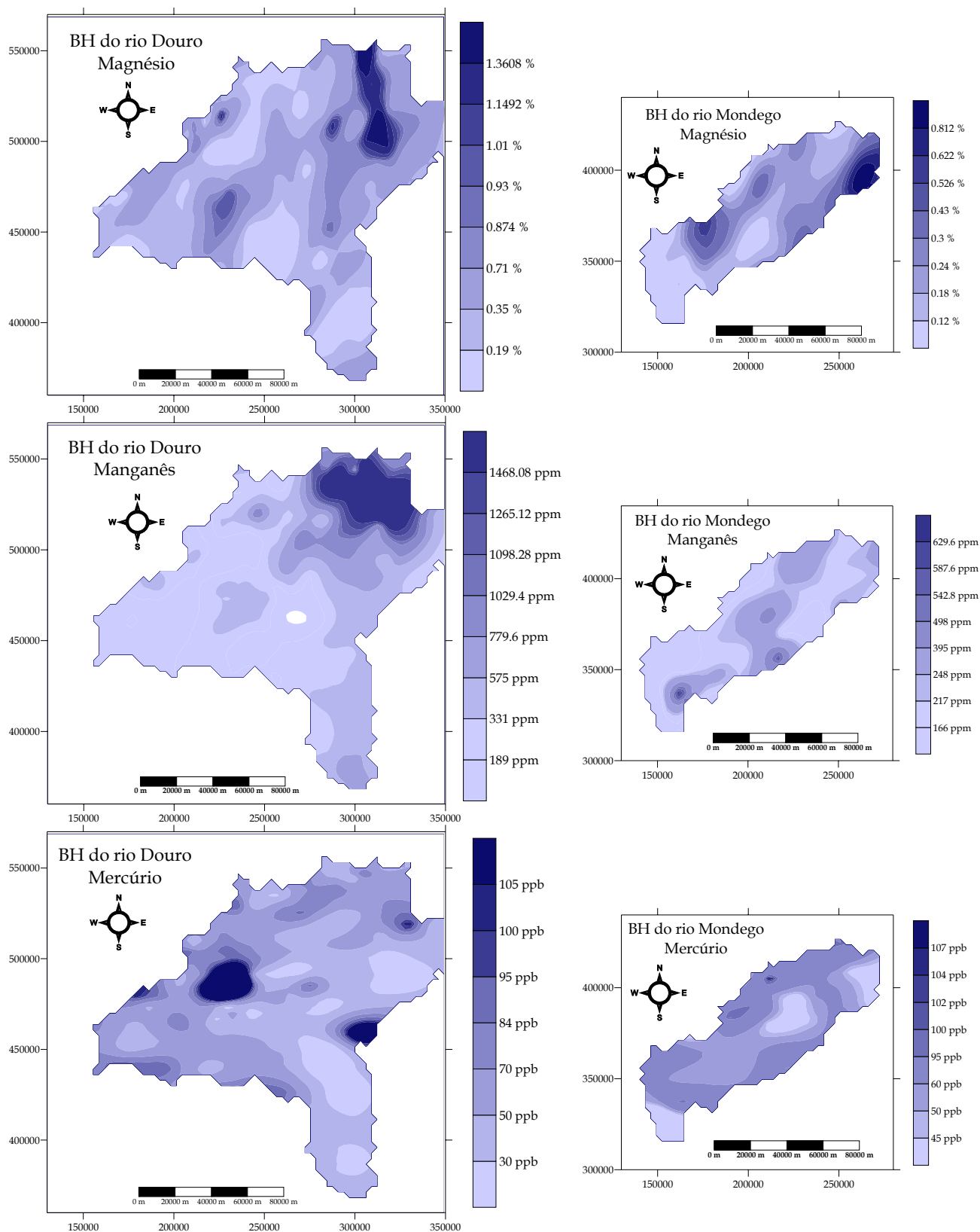


Figura 4.10 - Carta geoquímica do magnésio, manganês e mercúrio para as bacias hidrográficas (BH) dos rios Douro e Mondego.

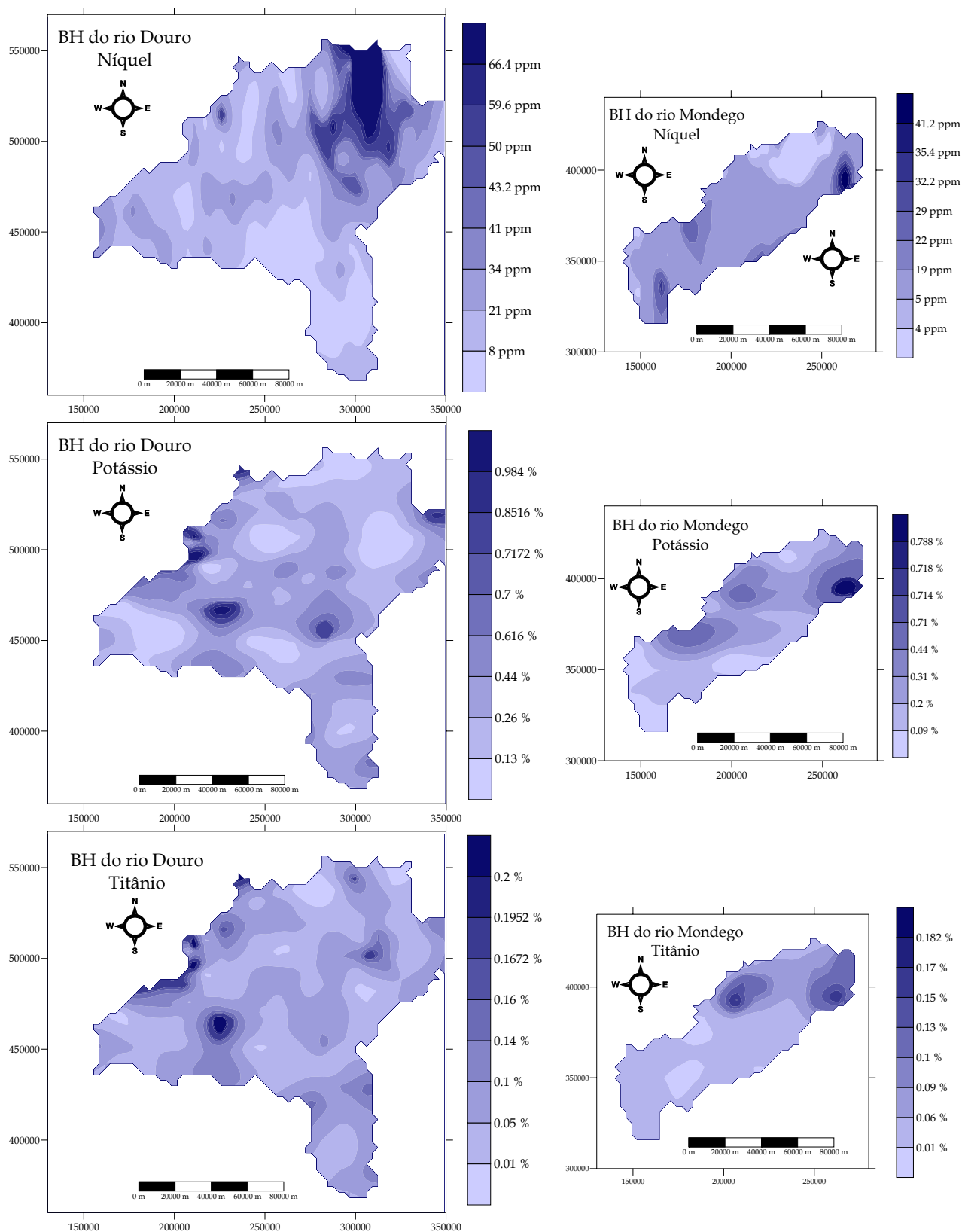


Figura 4.11 - Carta geoquímica do níquel, potássio e titânio para as bacias hidrográficas (BH) dos rios Douro e Mondego.

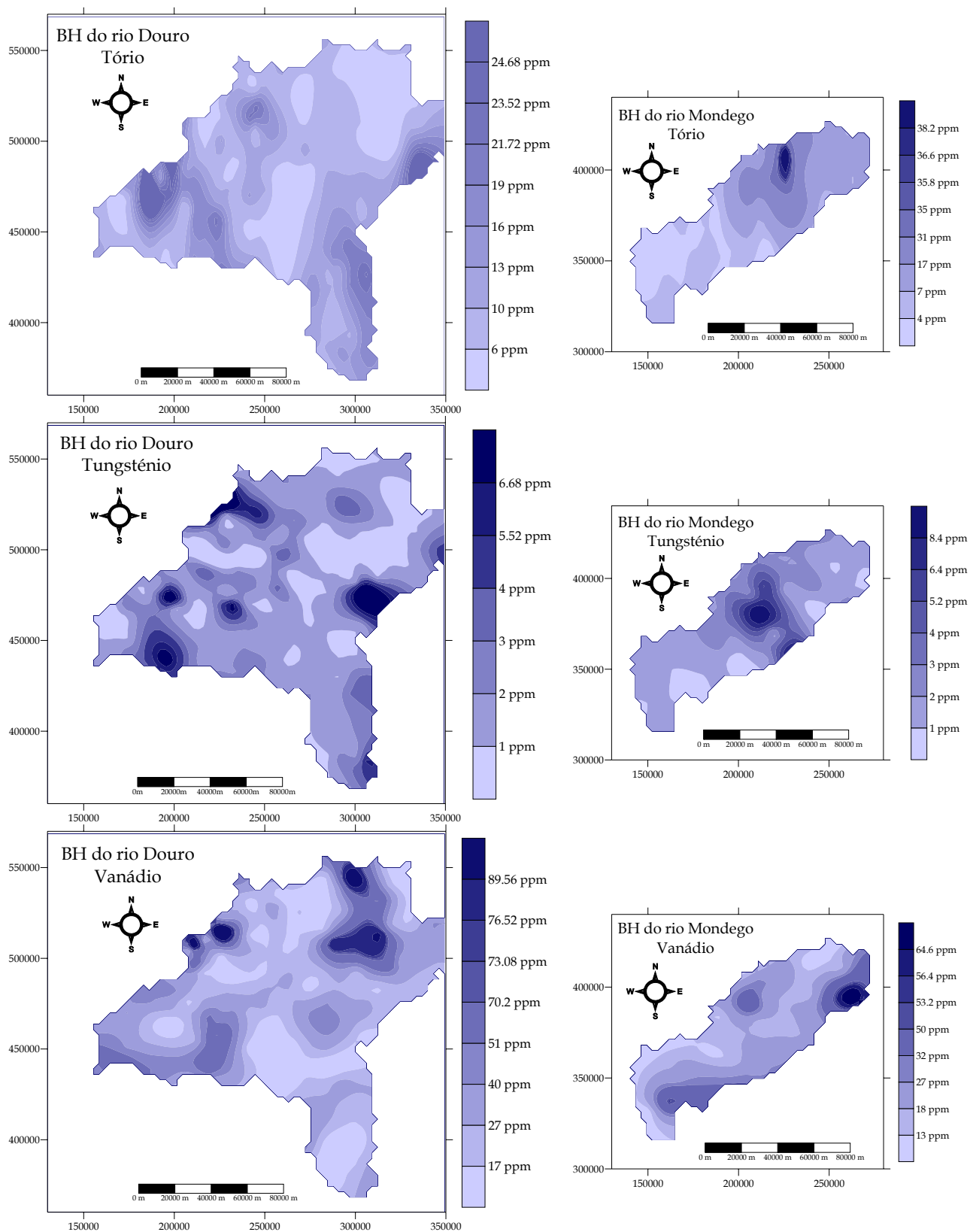


Figura 4.12 – Carta geoquímica do tório, tungsténio e vanádio para as bacias hidrográficas (BH) dos rios Douro e Mondego.



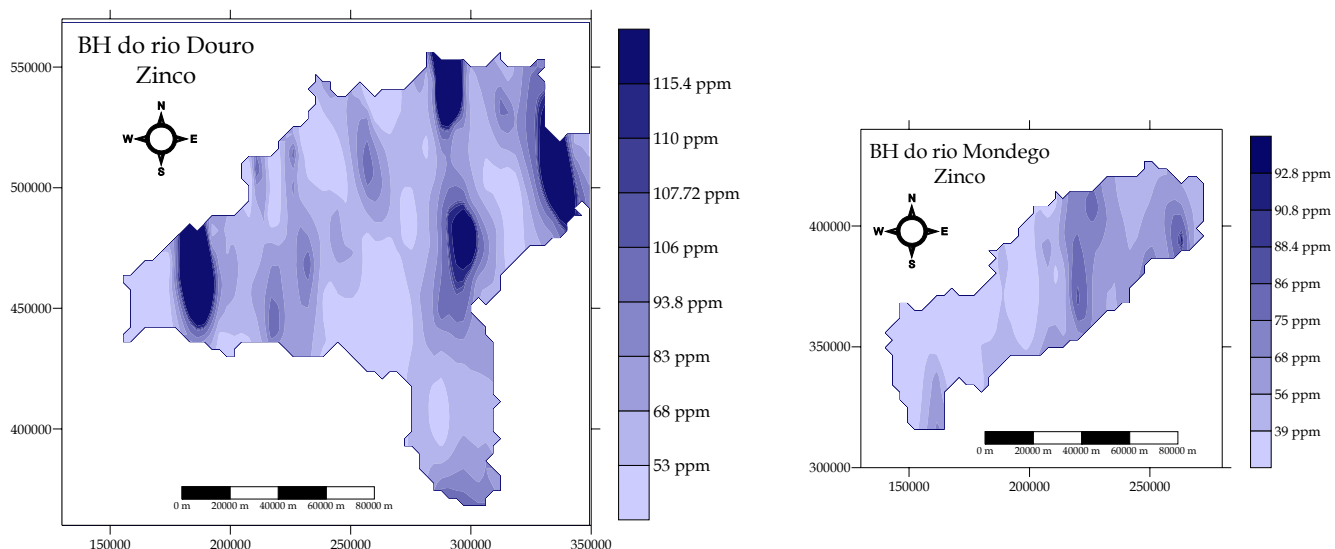


Figura 4.13 - Carta geoquímica do zinco para as bacias hidrográficas (BH) dos rios Douro e Mondego.

(iv) as variáveis geoquímicas Ni, V, Mg, Mn, Fe, Co, Cu, Ca e Cr apresentam na BH do rio Douro padrões de variação semelhante. Esta associação parece estar associada com a presença de rochas básicas e ultrabásicas do complexo de Vinhais, Bragança e Morais (Figura 1.8).

(v) o Hg apresenta uma área de concentrações mais elevadas, que coincide com a cidade de Vila Real, indicando provavelmente a existência de mercúrio no solo de origem antropogénica.

(vi) Al, La e Th mostram uma distribuição espacial semelhante e que parece estar muito associada tanto às unidades granitóides dominantes no sector mais ocidental da bacia, como às pequenas intrusões graníticas que ocorrem na margem portuguesa do Douro Internacional.

(vii) os restantes elementos químicos, apresentam padrões de distribuição diferentes entre si e não definem concretamente qualquer unidade geológica específica, pelo menos à escala regional.

A cartografia geoquímica efectuada para as duas bacias, mostra que a distribuição das concentrações dos elementos químicos no solo está francamente associada à geologia regional, indicando, talvez com a excepção do Hg, que a introdução no solo de metais e não metais de fontes antropogénicas não é significativa.

## 4.2 Cartografia de Factores da ACM na bacia hidrográfica do rio Douro

Um dos métodos utilizados na procura de associações significativas entre variáveis foi a Análise de Correspondências Múltiplas (Capítulo III). O objectivo principal na utilização desta técnica de análise de dados, foi o de caracterizar os solos em termos do seu conteúdo em elementos químicos, mas apenas dos elementos com uma função de nutrientes para a vinha ou com um carácter de toxicidade. Esta abordagem é de extrema importância, uma vez que se pretende, neste trabalho, a caracterização dos solos em termos de enriquecimento ou carência nos vários elementos químicos.

É essencialmente uma abordagem geoquímica que integra apenas os teores totais dos elementos no solo e que utiliza ferramentas matemáticas, para encontrar possíveis relações de proximidade, entre as diferentes variáveis categóricas num espaço multidimensional. Utilizando os resultados obtidos por este método de análise de dados, pretende-se agora conhecer a distribuição espacial das associações encontradas, para os solos da BH do rio Douro e assim interpretar melhor os padrões de distribuição das concentrações.

### 4.2.1 Modelação espacial para a cartografia de factores

Previamente à elaboração das cartas, determinou-se o modelo de variabilidade espacial para cada uma das novas variáveis. As variáveis são agora os eixos de inércia resultantes da ACM nos quais se projectam as categorias resultantes da categorização das variáveis geoquímicas, isto é, as classes de *Carência*, *Óptimo*, *Normal*, *Excesso* e *Toxicidade*. Para tal, calcularam-se variogramas experimentais em várias direcções aos quais se ajustou um modelo teórico de variabilidade espacial. Retiveram-se como as mais significativas as direcções N80°E, N35°E, N10°W e N55°W, equivalentes respectivamente às direcções 10°, 55°, 100° e 145°.

O quadro 4.3 apresenta os parâmetros característicos dos modelos teóricos de variabilidade espacial ajustados aos variogramas experimentais calculados em diferentes direcções.

Quadro 4.3 - Parâmetros característicos do modelo teórico de variabilidade espacial, composto por três componentes, ajustado aos variogramas experimentais calculados nas direcções 10°, 55°, 100° e 145° para cada variável.

Eixo	C <sub>0</sub>	C1	A1	Dir.1	Anis.1	C2	A2	Dir.2	Anis.2
F1	0.05	0.1	33000	55°	1.7	0.19	73000	100°	1.6
F2	0.06	0.17	47000	55°	1.3	-	-	-	-
F3	0	0.158	60000	100°	1.5	-	-	-	-
F4	0.07	0.055	23000	10°	1.4	-	-	-	-

*C<sub>0</sub>*= efeito de pepita (expresso em); *C1*= patamar da 1ª estrutura; *A1*= amplitude do eixo maior da elipse (em metros), para a 1ª estrutura; *Dir.1*= direcção do eixo maior da elipse na 1ª estrutura; *Anis.1*= Coeficiente de anisotropia= eixo maior/eixo menor, da 1ª estrutura; *C2*= patamar da 2ª estrutura (expresso em); *A2*= amplitude do eixo maior da elipse (em metros), para a 2ª estrutura; *Dir.2*= direcção do eixo maior da elipse na 2ª estrutura; *Anis.2*= Coeficiente de anisotropia= eixo maior/eixo menor, da 2ª estrutura.

A figura 4.14 apresenta apenas os variogramas calculados nas direcções de maior e menor amplitude, para cada uma das variáveis.

O modelo teórico de variabilidade espacial deduzido dos variogramas e utilizado na estimação consiste, para a variável F1, num modelo composto por um efeito de pepita (*C<sub>0</sub>*) e duas estruturas esféricas com anisotropia geométrica, ocorrendo a primeira estrutura na direcção N35°E numa amplitude de 33000 m e a segunda estrutura na direcção N10°W com uma amplitude de 73000 m. Para a variável F2, o modelo teórico de variabilidade espacial é composto por um efeito de pepita e uma estrutura esférica com anisotropia geométrica, que ocorre segundo a direcção N35°E e apresenta uma amplitude de 47000 m. No caso de F3, o modelo teórico de variabilidade espacial consiste apenas numa única estrutura esférica segundo a direcção N10°W, com uma anisotropia geométrica e uma amplitude de 60000 m. Finalmente, o modelo teórico de variabilidade espacial para F4 apresenta duas componentes, um efeito de pepita e uma estrutura esférica com direcção principal de N80°E, uma anisotropia geométrica e uma amplitude máxima de 23000 m.

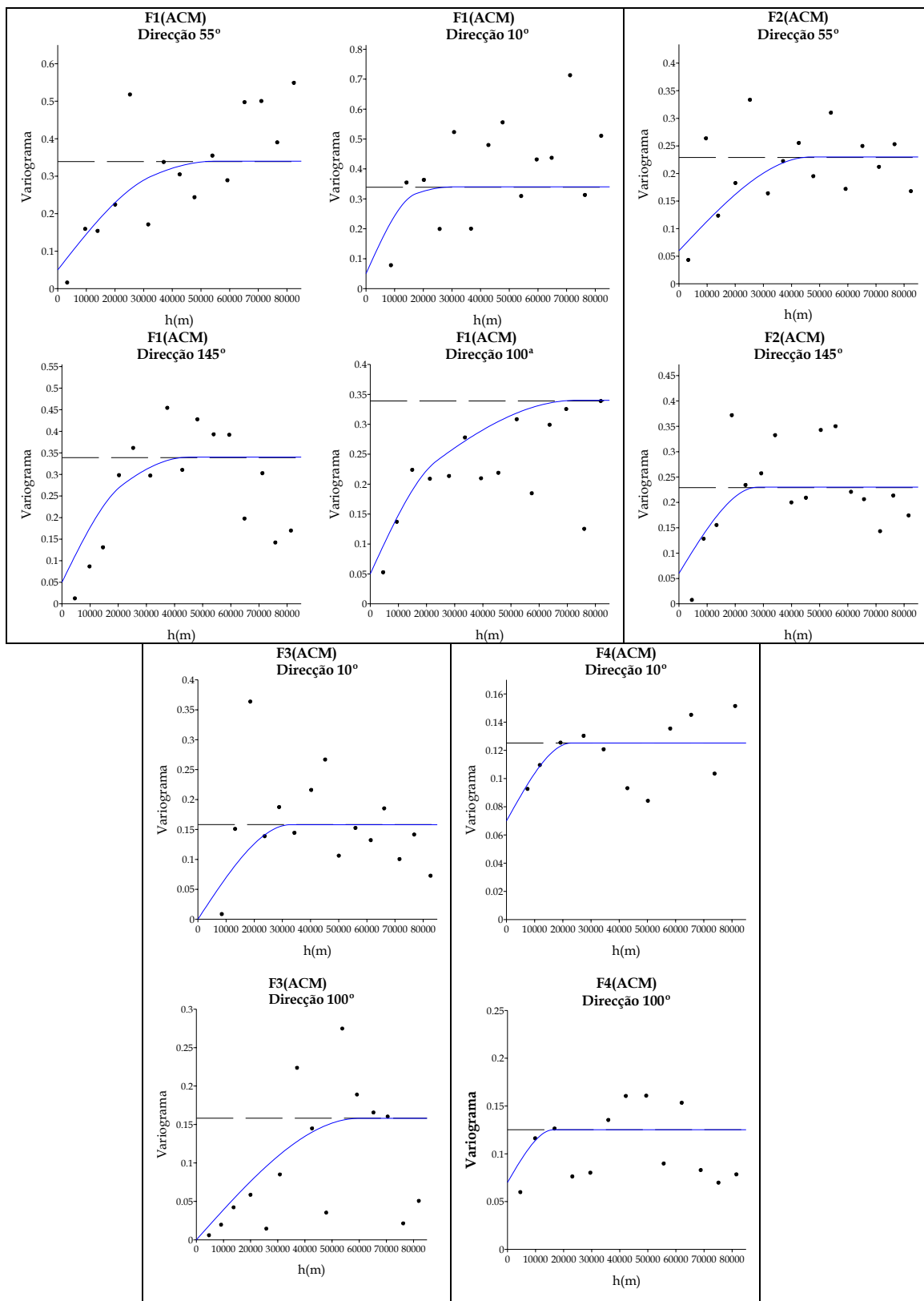


Figura 4.14 – Variogramas experimentais calculados para os quatro primeiros eixos da ACM. A linha a azul corresponde ao modelo teórico de variabilidade ajustado aos variogramas experimentais.

#### 4.2.2 Estimação das coordenadas das amostras nos eixos de inércia por krigagem normal

Para a cartografia de factores utilizou-se como interpolador um estimador linear de krigagem, no caso a krigagem normal. Tal como na cartografia de teores, a estimação obedeceu a uma malha regular de  $1928 \times 1234$  m, resultando num total de 1965 pontos estimados. A escala de cores utilizada nas várias cartas corresponde a 11 intervalos de classe de igual amplitude.

A figura 4.15 apresenta a cartografia do primeiro eixo de inércia da ACM.

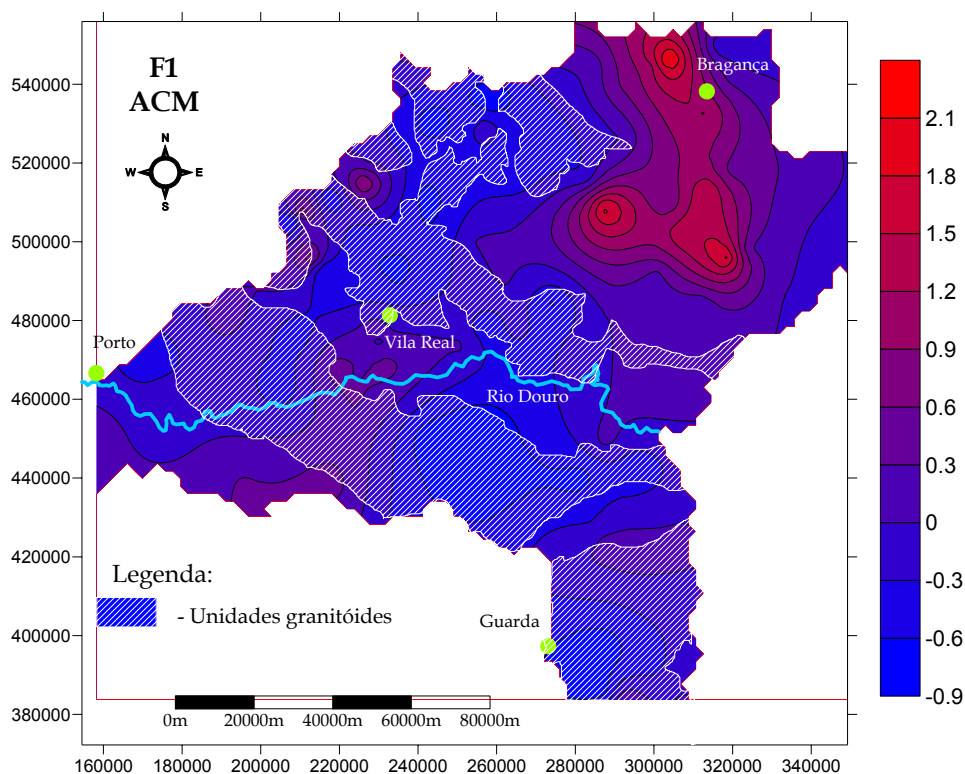


Figura 4.15 - Cartografia do primeiro eixo de inércia da ACM, com sobreposição das unidades granitóides que ocorrem na B.H do rio Douro.

As projecções das categorias no espaço da ACM mostraram (Capítulo III) que o 1º eixo de inércia (F1) opõe os valores altos aos valores baixos, isto é, ao longo de F1 a classe de

*carência* (semi-eixo negativo de F1) projectam-se em oposição às classes de *excesso* e *toxicidade* (semi-eixo positivo de F1), com as excepções de As5 e Zn5.

Consequentemente, a análise do mapa mostra que as áreas a azul correspondem essencialmente a amostras correspondentes às classes de carência enquanto que as áreas a vermelho correspondem às classes de excesso e toxicidade.

A comparação da carta de factores com a geologia regional mostra claramente que, os solos que correm nos maciços alóctones de Bragança e Morais, associados a rochas ultramáfico-máficas podem ser caracterizados como contendo teores excessivos numa série de elementos químicos, como sejam Co, Cr, Mg, Cu, V e Mn. Destes elementos, são considerados potencialmente tóxicos para a vinha os metais pesados crómio, cobre, cobalto e o não-metal vanádio. Tanto o Mn como o Mg, embora não apresentem características de toxicidade, quando presentes em excesso provocam um deficiente desenvolvimento da planta. Um sintoma por vezes revelado pela planta indicativo de excesso nestes metais é o aparecimento de pigmentações negras e brilhantes nos cachos correspondentes a acumulações de óxidos de manganês (ANDRADE, 2000).

Em oposição, os solos correspondentes às unidades granitóides são essencialmente solos que apresentam carência natural nalguns nutrientes da vinha, como sejam Zn, Cu, Mn, Mg e Co. Um solo carente nestes nutrientes resultará essencialmente numa vinha menos produtiva (queda foliar precoce, redução do volume de bagos, etc).

A figura 4.16 apresenta a cartografia do segundo eixo de inércia da ACM.

Este eixo de inércia, que com a excepção do Ca, separa os valores intermédios (classe *normal*, código 3, representada pelos tons azuis) dos valores extremos (representados pelos tons vermelhos), define um claro alinhamento NNW, que parece corresponder ao relevo da região, isto é, os solos com teores intermédios localizam-se nas cotas mais baixas, nomeadamente nas sub-bacias dos rios Sousa, Tua e o troço a jusante do rio Sabor. Estes solos possuem teores nos vários elementos (nutrientes ou potencialmente tóxicos) que podem ser considerados normais, com a excepção do Zn que nestes solos apresenta valores potencialmente tóxicos. Este controle exercido pela topografia na distribuição espacial dos elementos químicos poderá ser explicado por processos de mobilização mecânica /deposição, funcionando as planícies aluvionares como zonas de mistura e homogeneização.

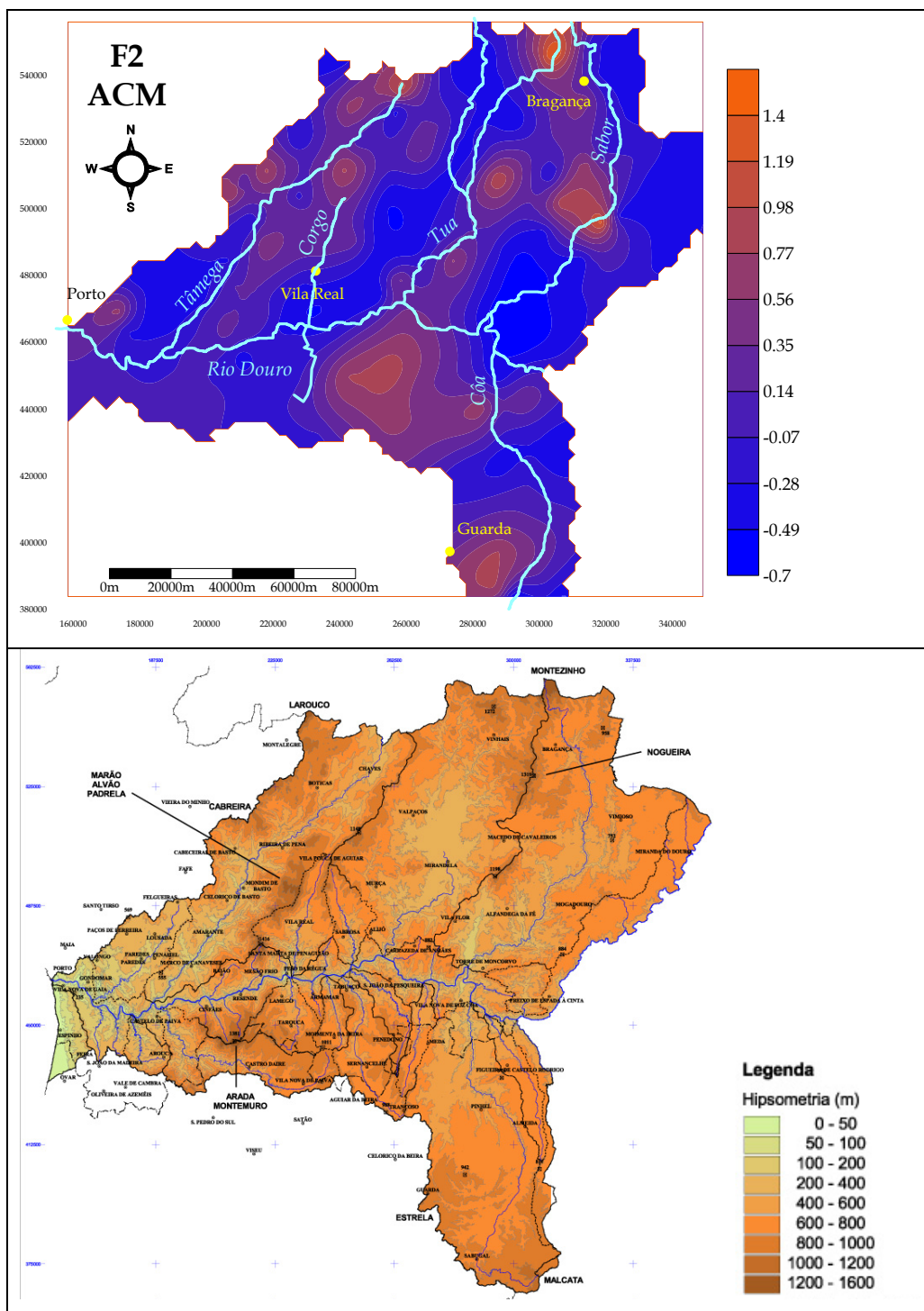


Figura 4.16 - Cartografia do segundo eixo de inércia da ACM e carta de hipsometria para a BH do rio Douro.

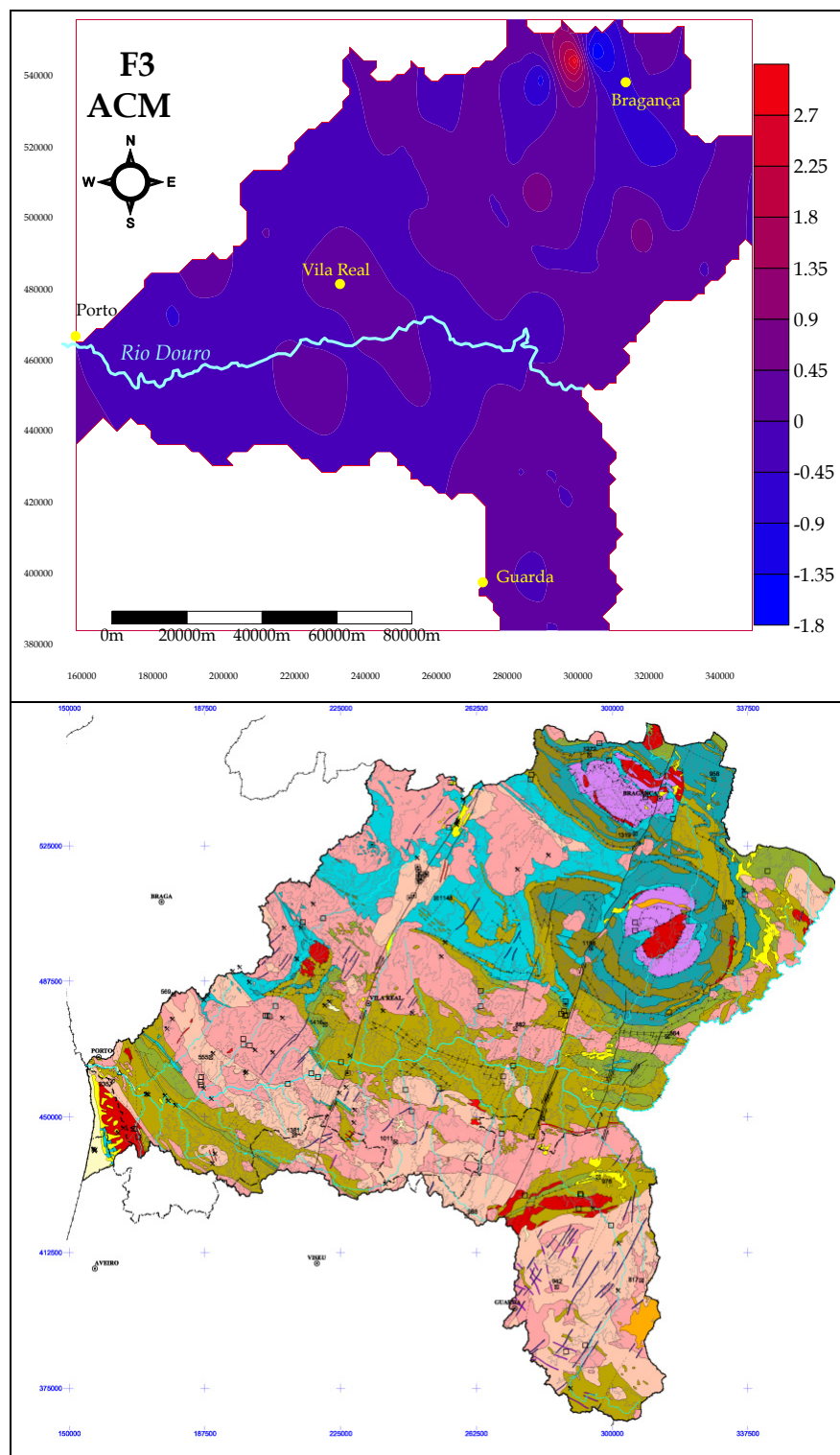
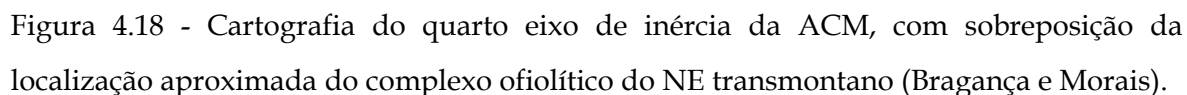


Figura 4.17 - Cartografia do terceiro eixo de inércia da ACM e carta geológica da BH do rio Douro.

A figura 4.17 apresenta a cartografia do terceiro eixo de inércia da ACM.



A figura 4.18 apresenta a cartografia do quarto eixo de inércia da ACM.



O quarto eixo de inércia, mostra as classes Zn5, Mn4, Co5 e Cu5 em oposição a Mn1, K3 e Cr5. A coincidência espacial entre as anomalias e os maciços de Bragança (anomalia positiva, a vermelho) e Morais (anomalia negativa, a azul) permite inferir este eixo como

um eixo que caracteriza e distingue geoquimicamente os solos que ocorrem nas duas unidades geológicas. Os solos de Bragança são solos com teores elevados de Zn, Cu, Mn e Co enquanto que os solos de Morais são solos com teores elevados de Cr e K, mas solos com teores baixos em Mn.

A aplicação da ACM aos solos da BH do rio Douro, permite avaliar em termos geoquímicos a aptidão natural dos solos para o cultivo da vinha, aptidão esta muito controlada pela geologia da bacia. Na generalidade, verifica-se que os solos do NE transmontano possuem teores excessivos nalguns elementos, nomeadamente nalguns metais potencialmente tóxicos para a planta. Para além da geologia, também a geomorfologia da bacia parece controlar a geoquímica dos solos, uma vez que os solos com teores de fundo geoquímicos coincidem com as cotas mais baixas, nomeadamente com as planícies aluvionares de alguns tributários do rio Douro.



## CONCLUSÕES

A aplicação de técnicas estatísticas aos dados de solo, colhidos a norte do rio Tejo e onde se incluem as bacias hidrográficas dos rios Douro e Mondego, iniciou-se com uma análise estatística univariada, com o objectivo de caracterizar as populações de dados de cada uma das variáveis em estudo. Comparando a globalidade dos solos colhidos a norte do rio Tejo (Quadro 3.1), com os solos de cada uma das duas bacias, verifica-se que:

(i) os teores são na generalidade mais elevados na bacia do rio Douro (Quadro 3.2) especialmente para os elementos Zn, Ni, Co, Mn, Fe, Mg, Cr e Cu. São excepção os elementos Sr, Ca, B, Al, W e Hg. Este facto poderá resultar da constituição geológica da bacia do rio Douro, muito dominada pelas unidades granitóides que se distribuem por toda a bacia e principalmente, pelos Terrenos do complexo ofiolítico.

(ii) os teores dos elementos químicos são na generalidade mais baixos na bacia do Mondego (Quadro 3.3), quando comparados com os solos a norte do rio Tejo. São excepção os elementos Sr, Th, La, Ca, B, Al, W e Hg que são mais elevados nesta bacia. Este facto poderá resultar também da constituição geológica da bacia, muito influenciada pelo Complexo Xisto-Grauváquico (CXG) e pelas formações sedimentares da Orla Meso-Cenozóica.

(iii) Nesta bacia, o enriquecimento preferencial em W e Hg pode estar associada à ocorrência de diversas mineralizações de W-Sn (Faixa de Góis - Segura), explicando os teores elevados em W, e Au-Ag (faixa blastomilonítica) que poderão ser responsáveis pelos teores mais elevados de Hg, por vezes elemento acompanhante do Au.

Com a estatística descritiva bivariada pretendeu-se essencialmente descrever a variação conjunta de pares de variáveis quantitativas, começando então a definir conjuntos de variáveis significativamente relacionadas entre si. Dos resultados obtidos é importante salientar que:

(i) os coeficientes de correlação são na generalidade mais elevados para os solos do Mondego, facto este que pode ser parcialmente explicado pelo baixo número de amostras envolvido, mas também por uma menor heterogeneidade geológica.

Um dos objectivos essenciais deste trabalho, é o da aplicação de métodos de análise de dados na caracterização geoquímica das bacias hidrográficas dos rios Douro e Mondego. Neste contexto, um dos métodos utilizados foi a ACP.

A utilização da ACP teve como objectivo a procura de associações de variáveis geoquímicas num espaço multidimensional, associações essas passíveis de serem explicadas por um qualquer fenómeno geológico, metalogenético ou ambiental, que seja característico de cada uma das bacias. No entanto, o número reduzido de amostras colhidas na bacia do rio Mondego inviabilizou a utilização deste método de análise de dados nessa área, pelo que se efectuou apenas para os dados a norte do rio Tejo e para os solos da bacia do rio Douro. A projecção das variáveis geoquímicas no espaço das amostras, obtido na ACP mostrou que:

(i) para os solos a norte do rio Tejo (Figura 3.10) o primeiro plano factorial parece separar as unidades granitóides (por F2) das restantes unidades geológicas enquanto que o segundo plano factorial, através da associação Ca-B-Sr (em F3) parece representar as rochas carbonatadas, abundantes por exemplo na zona centro de Portugal. Os restantes eixos não apresentam associações significativas.

(ii) nos solos da bacia do rio Douro (Figura 3.11), o primeiro plano factorial mostra as variáveis Ni, Mn, Co, Cr, Mg, Cu, Fe, V e Ba associadas a F1 e Th, Al, Ti e K associadas ao segundo eixo de inércia. Salientam-se as associações K-Al, Cr-Mg e V-Fe, provavelmente a reflectir a composição mineralógica das rochas da região (potássio e alumínio ligados aos granitos e crómio, vanádio e magnésio às rochas básicas e ultrabásicas). No geral, este resultado é semelhante ao obtido nos solos a norte do rio Tejo. O segundo plano factorial (F1/F3) mostra a associação de Pb, La, Zn e Sr a F3, estando Pb-La e Zn-Sr fortemente correlacionados entre si. Os terceiro e quarto planos factoriais (F1/F4 e F1/F5) evidenciam respectivamente a correlação de Hg e B com F4, e de P e Ca com F5.

(iii) Na globalidade, os resultados obtidos para os solos da bacia do rio Douro são diferentes dos resultados nos solos a norte do rio Tejo, no sentido de que as grandes associações de variáveis são equivalentes (primeiro plano factorial a separar as grandes unidades geológicas) mas as associações menores (provavelmente reflectindo variações geoquímicas a uma escala menor) são diferentes.

O segundo objectivo deste trabalho, é a avaliação da aptidão natural dos solos das bacias hidrográficas dos rios Douro para o cultivo da vinha. Para tal, recorreu-se a um outro método de análise de dados, a ACM.

O objectivo principal na utilização desta técnica foi, essencialmente, o de caracterizar os solos em termos do seu conteúdo em elementos químicos, elementos com um carácter de nutrientes para a vinha, mas também elementos com um carácter de toxicidade para a planta.

Assim dos 32 elementos analisados, incluíram-se neste estudo apenas elementos nutrientes da vinha (P, K, Mg, Fe, B e Mn), elementos tóxicos para a vinha (Pb, Ni, Cr, As e V) e elementos que sendo nutrientes essenciais para a vinha, são tóxicos quando presentes em excesso no solo (Ca, Co, Cu e Zn). A análise exploratória dos dados revelou que alguns elementos apresentavam todos os seus valores dentro da mesma classe:

(i) caso do Ni, apresentando valores sempre abaixo do limite de toxicidade e acima do normal.

(ii) caso do Fe com valores sempre acima do limite de excesso, pelo que permite avaliar os solos da bacia, como solos consistentemente com excesso de ferro.

(iii) Pb, com valores sempre abaixo do limite de toxicidade, isto é, sempre com teores considerados como normais.

(iv) B que apresenta todos os valores na classe de carência, classificando os solos da bacia do Douro, como naturalmente empobrecidos em boro. Como tal, estes 4 elementos foram retirados do cálculo de ACM.

(v) as projecções no primeiro plano factorial da ACM, mostram que o 1º eixo de inércia opõe os valores altos aos valores baixos (classe de *carência* em oposição às classes de *excesso* e *toxicidade*), enquanto que o eixo F2 separa os valores intermédios (classes *ótimo* e *normal*) dos valores extremos. São excepções o As5 e o Zn 5 que se projectam próximos das classes intermédias. No segundo plano factorial, F3 opõe as classes elevadas de Zn, Mn e Co às do Cu e Ca (Zn5, Mn4 e Co5 em oposição a Cu5 e Ca3).

Para a caracterização espacial da geoquímica dos solos de ambas as bacias hidrográficas, elaboraram-se cartas geoquímicas (ou cartas de teores) de cada um dos elementos químicos em estudo (Figuras 4.6 a 4.13). No entanto, previamente ao processo de estimação, necessário a uma cartografia de superfície, calcularam-se variogramas

experimentais em várias direcções para inferir o modelo teórico de variabilidade espacial, para cada variável geoquímica (Figuras 4.1 a 4.5). A distribuição espacial dos vários elementos químicos nas duas bacias mostrou que:

(i) na BH do rio Mondego as variáveis Ca e Sr parecem definir as unidades carbonatadas da Orla Mesoceno-zóica.

(ii) na mesma bacia, a distribuição espacial das concentrações para as variáveis Al, Ti, Th e La separa as unidades granitóides das restantes unidades geológicas. As concentrações mais elevadas nestes elementos coincidem espacialmente com as unidades granitóides.

(iii) as variáveis geoquímicas Ni, V, Mg, Mn, Fe, Co, Cu, Ca e Cr apresentam na BH do rio Douro padrões de variação semelhante. Esta associação parece estar associada com a presença de rochas básicas e ultrabásicas dos Terrenos do NE da bacia.

(iv) o Hg apresenta uma área de concentrações mais elevadas que coincide com a cidade de Vila Real, indicando provavelmente a existência de mercúrio no solo de origem antropogénica.

(v) Al, La e Th mostram uma distribuição espacial semelhante e que parece estar muito associada tanto às unidades granitóides dominantes no sector mais ocidental da bacia como às pequenas intrusões graníticas que ocorrem na margem portuguesa do Douro Internacional.

(vi) Como conclusão geral importa referir que, a cartografia geoquímica efectuada para as duas bacias, mostra que a distribuição das concentrações dos elementos químicos no solo está francamente associada à geologia regional, indicando, talvez com a excepção do Hg, que a introdução de metais e não metais no solo provenientes de fontes antropogénicas não é significativa.

Com o objectivo de conhecer a distribuição espacial das associações de categorias determinadas pela ACM, efectuou-se também uma cartografia de factores da ACM (Figuras 4.15 a 4.18). Os resultados obtidos permitiram concluir que:

(i) Pela comparação da cartografia do primeiro factor com a geologia regional verifica-se que, os solos que ocorrem dos Terrenos do Alóctone do NE podem ser caracterizados como contendo teores excessivos numa série de elementos químicos, como sejam Co, Cr, Mg, Cu, V e Mn (Figura 4.15). Destes elementos, são considerados potencialmente tóxicos para a vinha os metais pesados crómio, cobre, cobalto e o não-metal vanádio. Tanto o Mn

como o Mg, embora não apresentem características de toxicidade, quando presentes em excesso provocam um deficiente desenvolvimento da planta.

(ii) Em oposição, os solos correspondentes às unidades granitóides são essencialmente solos que apresentam carência natural nalguns nutrientes da vinha, como sejam Zn, Cu, Mn, Mg e Co. Um solo carente nestes nutrientes, resultará essencialmente numa vinha menos produtiva.

(ii) o segundo eixo de inércia que, com a excepção do Ca, separa os valores intermédios dos valores extremos, define um claro alinhamento NNW que parece corresponder ao relevo da região, isto é, os solos com teores intermédios localizam-se nas cotas mais baixas, nomeadamente nas sub-bacias dos rios Sousa, Tua e o troço a jusante do rio Sabor (Figura 4.16). Estes solos possuem teores nos vários elementos (nutrientes ou potencialmente tóxicos) que podem ser considerados normais, com a excepção do Zn e do As, que nestes solos apresentam valores potencialmente tóxicos. Este controle exercido pela topografia na distribuição espacial dos elementos químicos poderá ser explicado por processos de mobilização mecânica / deposição, funcionando as planícies aluvionares como zonas de mistura e homogeneização.

(iii) O terceiro eixo parece ser de carácter geológico, reflectindo a geologia da bacia nos solos mais a montante, com uma separação entre a unidade alóctone superior equivalente ao Terreno Continental do NE e a unidade imediatamente inferior correspondente ao Terreno Ofiolítico do NE transmontano (Figura 4.17).

(iv) Também o quarto eixo de inércia parece ser de carácter geológico, separando geoquimicamente os maciços (Moraís e Bragança) do Terreno Ofiolítico do NE (Figura 4.18).

(v) Como conclusão geral, importa salientar a importante relação espacial entre a geologia e a geoquímica dos solos da BH do rio Douro, o que permite inferir que a metodologia utilizada na amostragem, foi eficaz para obtenção de valores de fundo geoquímico da região. Para além da geologia, também a geomorfologia da bacia parece controlar a geoquímica dos solos, uma vez que os solos com teores de fundo geoquímico coincidem com as cotas mais baixas, nomeadamente com as planícies aluvionares de alguns tributários do rio Douro.





## BIBLIOGRAFIA

- ANDRADE, A. (2000). *Carências e Toxicidades da Vinha*. Direcção Regional de Agricultura da Beira Litoral, 66 pp.
- BJÖRKLUND, A (1993). *Curso de Mestrado em Geoquímica Aplicada*. Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro
- BENZÉCRI, J. P. (1980). *L'analyse des données*. Tome 2: Dunod, Paris, 305 pp.
- DAVIS, JOHN C. (1986). *Statistics and data analysis in geology*. 2nd edition, John Wiley and Sons, New York, 635 pp.
- DIAS, R. S.; SOVERAL-DIAS, J. C. e CALOURO, M. F. (1994). Estado de contaminação com Cu de solos de vinha da Região do Dão. 4ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente, Lisboa, Volume III, Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente da Universidade Nova de Lisboa, 121-127.
- DIRECÇÃO REGIONAL DO AMBIENTE E ORDENAMENTO DO TERRITÓRIO DO CENTRO (2001a). *Relatório Final do Plano de Bacia Hidrográfica do rio Mondego*. Ministério do Ambiente e Ordenamento do Território, Coimbra.
- DIRECÇÃO REGIONAL DO AMBIENTE E ORDENAMENTO DO TERRITÓRIO DO CENTRO (2001b). *Anexos Cartográficos relativos ao Plano de Bacia Hidrográfica do rio Mondego*. Ministério do Ambiente e Ordenamento do Território, Coimbra.
- FERREIRA DA SILVA, E.; CHAOSHENG Z.; SERRANO PINTO, L.; PATINHA, C. and REIS, A. P. (2004). Hazard assessment on arsenic and lead in soils of Castromil gold mining area, Portugal. *Applied Geochemistry*, 19(6), 887-898.  
doi:10.1016/j.apgeochem.2003.10.010.
- GALOPIM DE CARVALHO, A. M. (2003). *Geologia Sedimentar. Sedimentogénese*. volume 1, Editora Âncora, 444 pp.
- GARCIA PEREIRA, H. e SOUSA, A. J. (2001). *Análise de dados para o tratamento de quadros multidimensionais. Textos de apoio ao Curso Intensivo de Análise de Dados*. CVRM/Centro de Geo-Sistemas, IST, Lisboa, 99 pp.

GOOVAERTS, P. (1999). Geostatistics in soil science: state-of-the-art and perspectives. *Geoderma*, 89: 1-45.

INÁCIO FERREIRA, M.M.S.I (2004). *Dados geoquímicos de base de solos de Portugal Continental, utilizando amostragem de baixa densidade*. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para obtenção do grau de Doutor, Aveiro, 286 pp.

ISAAKS E. H., SRIVASTAVA, R. M. (1989). *An Introduction to Applied Geostatistics*. Oxford University Press: Oxford, New York.

LENCASTRE, A. e FRANCO, F. M. (1984). *Lições de hidrologia*. Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Lisboa, 449pp.

LOUREIRO, V. e CARDOSO, A. H. (1993). *Enciclopédia dos Vinhos de Portugal: Os vinhos do Dão*. Editora Chaves Ferreira, Publicações S.A, 159pp.

LOURENÇO, C.; GOÍNHAS, J.; MARTINS, L.; VIEGAS, L. e GONZÁLEZ, V. (1992). *Prospecção e Exploração Mineira em Portugal*. IGM, Lisboa, 32pp.

MAGALHÃES, N. (1998). A Região. In «*Enciclopédia dos Vinhos de Portugal: O vinho do Porto/Vinhos do Douro*» Editora Chaves Ferreira, Publicações S.A, 230pp.

MARTINS, L. and BORRALHO, V. ( 1998). *Mineral Potential of Portugal*. IGM, Lisbon, 60pp.

MATHERON, G. (1965). *Les variables regionalisées et leur estimation*. Ed. Masson, Paris, 306 pp.

NORONHA, F. e RAMOS, J. M. F. (1993). Mineralizações de ouro no norte de Portugal: algumas reflexões. *Cuaderno Lab. Xeológico de Laxe, Coruña*, 18, 133- 146.

REIMANN, C and CARITAT, P. (1998). *Chemical Elements in the Environment: factsheets for the geochemical and environmental scientist*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 398pp.

REIS, A. P; SOUSA, A. J. and CARDOSO FONSECA, E. (2001). Soil geochemical prospecting for gold at Marrancos (Northern Portugal). *J. Geochem. Explor.* 73, 1- 10.

REIS, A. P.; SOUSA, A. J. and CARDOSO FONSECA, E. (2003). Application of geostatistical methods in gold geochemical anomalies identification (Montemor-o-Novo, Portugal). *J. Geochem. Explor.*, 77/1, 45-63. doi:10.1016/S0375-6742(02)00269-8

SWARTJES, F. (1999) *Risk-Based Assessment of Soil and Groundwater Quality in the Netherlands: standards and remediation urgency*. Risk Analysis, vol. 19, nº 6, p. 1235-1249

TEIXEIRA, C. e GONÇALVES, F. (1980). *Introdução à Geologia de Portugal*. Instituto Nacional de Investigação Científica, 745 pp.

THOMPSON, M.(1983) *Analytical methods in Applied Environmental Geochemistry*. Applied Environmental Geochemistry. pp. 75-100.

DIRECÇÃO REGIONAL DO AMBIENTE E ORDENAMENTO DO TERRITÓRIO DO NORTE (1999). *Caracterização geral da Bacia Hidrográfica do rio Douro*. PBH do Rio Douro, Volume III, Ministério do Ambiente e Ordenamento do Território, Porto. Disponível on-line em <http://www.inag.pt/>. (acedido em Março de 2004)

DIRECÇÃO REGIONAL DO AMBIENTE E ORDENAMENTO DO TERRITÓRIO DO NORTE (2001). *Anexos Cartográficos relativos ao Plano de Bacia Hidrográfica do rio Douro*. Ministério do Ambiente e Ordenamento do Território, Porto. Disponível on-line em <http://www.inag.pt/>. (acedido em Março de 2004)

INSTITUTO DOS VINHOS DO DOURO E DO PORTO (2001): <http://www.ivp.pt> (consultado em Agosto de 2004).

KILBY, M (1998). Nutritional status of wine grapes cultivars in southern Arizona. In: *Citrus and Deciduous Fruit and Nut Research Report*, College of Agriculture, The University of Arizona, Tucson, Arizona. <http://ag.arizona.edu/pubs/crops/az1051/az105117.html> (consultado em Março de 2004).